

60

(19) Japan Patent Office (JP) (11) Patent Application Laid Open No.

Hei 10-330412
(330,412/1998)

(43) Laid Open Date: 15 December 1998

(12) Kokai [Laid Open] Patent Gazette (A)

(51) Int. Cl. ⁶	Identification symbols	Internal filing codes	F I	Art description section
C 0 8 F	4/642 10/00		C 0 8 F	4/642 10/00
number of claims: 2 O L examination request: not yet requested (the [Japanese] document totals 36 pages)				
(21) Application Number:				
Hei 9-137250 (137,250/1997)				
(22) Application Date: 27 May 1997				
		(71) Patent Applicant: 000005887		
		Mitsui Kagaku Kabushiki Kaisha (Mitsui Chemicals, Inc.) 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku Tokyo, Japan		
		(72) Inventors: (The surname is given second — Translator)		
		Kenji SUGIMURA Junji SAITO Terunori FUJITA all at Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. 1-2, Waki 6-chome, Waki-cho Kuga-gun, Yamaguchi Prefecture, Japan		
		(74) Agent: Shunichiro SUZUKI Patent Attorney		

(54) Title of the Invention: Olefin polymerization catalyst and method for the polymerization of olefins

(57) Abstract

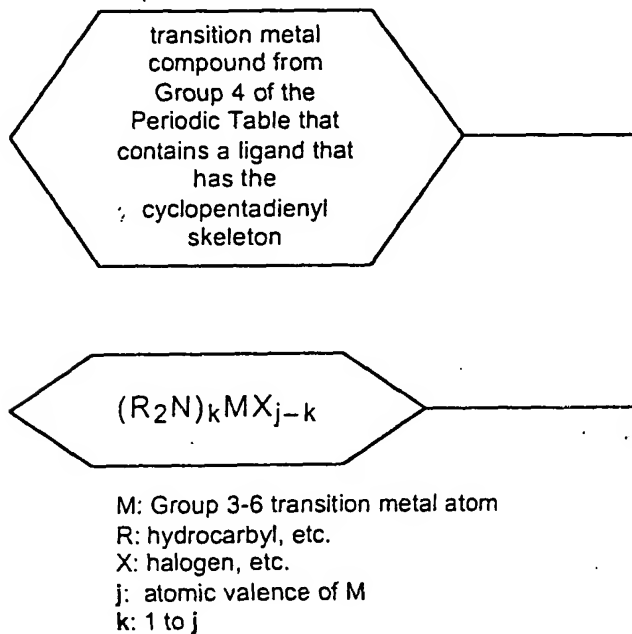
(Problem) To provide an olefin polymerization catalyst and method that exhibit a high polymerization activity and that yield an olefin (co)polymer that has a broad molecular weight distribution and hence an excellent moldability.

(Solution) An olefin polymerization catalyst that comprises

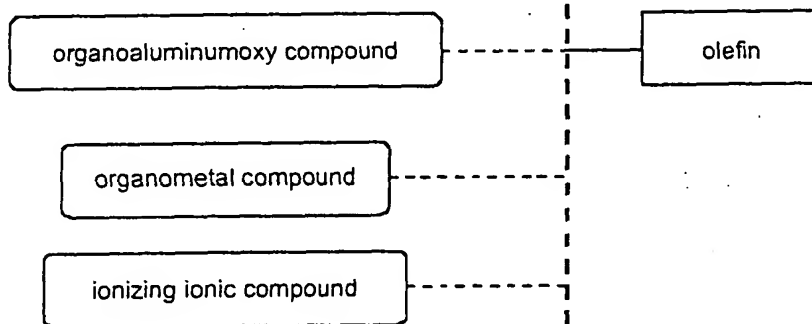
- (A) transition metal compound from Group 4 of the Periodic Table that contains a ligand that has the cyclopentadienyl skeleton;
- (B) transition metal amide compound represented by
$$(R_2N)_kMX_{j-k}$$
[see Translator's Note below]wherein
 - M is a transition metal from Groups 3-6 of the Periodic Table,
 - j is the valence of M,
 - k is an integer from 1 to j,
 - R is, for example, hydrocarbyl, and
 - X is, for example, halogen; and
- (C) at least one compound selected from
 - organometal compounds,
 - organoaluminumoxy compounds, and
 - compounds that react with the aforesaid (A) or (B) to form an ion pair.

Translator's Note. The formula $(R_2N)_kMX_{j-k}$ does not directly match either (I) or (I-1) in component (B) in claim 1 (see page 4 of this translation), and it does not seem possible to reasonably subsume either (I) or (I-1) under $(R_2N)_kMX_{j-k}$. In addition, the graphic in this Abstract (see page 3 of this translation) does not entirely agree with the contents of the present invention. For example, the graphic identifies component (B) as an organometal component and component (C) as a microparticulate carrier, while the present invention actually identifies (B) as a transition metal amide compound and (C) as the organometal component. It would appear that this Abstract and associated graphic have been lifted from another filing by Mitsui Chemicals without having been entirely adapted to the contents of the present invention. Figure 1 is identical to the graphic in the Abstract and thus is heir to the same infelicities.

(A) Transition metal component



(B) Organometal component



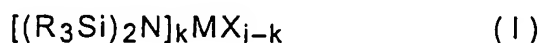
(C) Third component

(microparticulate carrier)

Claims

(Claim 1) Olefin polymerization catalyst that characteristically comprises

- (A) a transition metal compound from Group 4 of the Periodic Table that contains a ligand that has the cyclopentadienyl skeleton;
- (B) a transition metal amide compound represented by general formula (I) or (I-1)



wherein

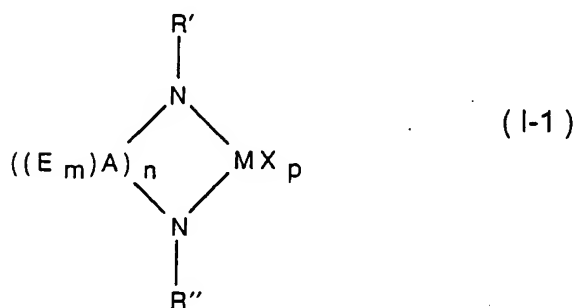
M is a transition metal atom from Groups 3-6 of the Periodic Table,

j is the valence of the transition metal atom M,

k is an integer from 1 to j,

each R is independently selected from hydrocarbyl and halogenated hydrocarbyl wherein two of the groups R may be connected to each other to form a ring, and

X represents the hydrogen atom, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, or a silicon-containing group, wherein when j - k ≥ 2 the X's may be the same as each other or may differ from one another,



wherein

M represents a transition metal atom from Groups 3-6 of the Periodic Table,

R' and R'' are each independently selected from the hydrogen atom, hydrocarbyl, halogenated hydrocarbyl, organosilyl groups, and substituents that contain at least 1 element selected from nitrogen, oxygen, phosphorus, sulfur, and silicon,

m is an integer from 0 to 2,

n is an integer from 1 to 5,

A is an atom from Groups 13-16 of the Periodic Table, wherein when $n \geq 2$ the plurality of said A's may be the same as each other or may differ from one another, and

E is a substituent that contains at least 1 element selected from carbon, hydrogen, oxygen, halogen, nitrogen, sulfur, phosphorus, boron, and silicon, wherein when a plurality of groups represented by E are present said plurality of groups represented by E may be the same as each other or may differ from one another and two or more groups represented by E may be connected to each other to form a ring; and

(C) at least one compound selected from

(C-1) organometal compounds,

(C-2) organoaluminumoxy compounds, and

(C-3) compounds that react with the aforesaid transition metal compound (A) or transition metal amide compound (B) to form an ion pair.

(Claim 2) Method for the polymerization of olefins, characterized by effecting the polymerization or copolymerization of olefin in the presence of an olefin polymerization catalyst as described in claim 1.

Detailed Description of the Invention

(0001)

Field of the Invention

The present invention relates to an olefin polymerization catalyst and to a method for the polymerization of olefins using this catalyst. More particularly, this invention relates to a novel olefin polymerization catalyst that exhibits a high polymerization activity and that produces an olefin (co)polymer that has a broad molecular weight distribution. This invention also relates to a method for the polymerization of olefins that uses this novel catalyst.

(0002)

Technical Background of the Invention

Titanium catalysts comprising a titanium compound and an organoaluminum compound and vanadium catalysts comprising a vanadium compound and an organoaluminum compound are already known as catalysts for the production of olefin polymers such as ethylene polymers and ethylene- α -olefin copolymers.

(0003)

Ziegler catalysts comprising a metallocene compound (e.g., a zirconocene) and an organoaluminumoxy compound (aluminoxane) are known as catalysts capable of producing olefin polymers at high polymerization activities.

(0004)

With regard to the very newest olefin polymerization catalysts, for example, olefin polymerization catalysts comprising an aluminoxane and a titanium amide compound containing the titanium-nitrogen bond have been described in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 8-245713 (245,713/1996).

(0005)

In addition, a Group 4 organometal complex that contains the bis(borylamido) ligand $[\text{Mes}_2\text{BNCH}_2\text{CH}_2\text{NBMes}_2]^{-2}$ is described in Organometallics, 1996, 15, 562-569, which also reports that this complex exhibits a weak ethylene polymerization activity.

(0006)

Polyolefins such as ethylene polymers exhibit an excellent mechanical strength and chemical resistance and for this reason are used as a variety of molding materials. Catalysts comprising aluminoxane and a transition metal amide compound such as the aforementioned titanium amide compound exhibit high polymerization activities, but they give olefin polymers with a narrow molecular weight distribution that as a consequence do not always have a good moldability. As a result, there has been desire for the appearance of an improved transition metal amide compound-containing catalyst that would have the ability to produce olefin polymer with a broad molecular weight distribution and hence an excellent moldability, and that would achieve this outcome without sacrificing the high polymerization activity.

(0007)

Objects of the Invention

The present invention was developed in view of the prior art described above and has as an object the introduction of an olefin polymerization catalyst that exhibits a high polymerization activity and that provides olefin (co)polymer that has a broad molecular weight distribution and an excellent moldability.

(0008)

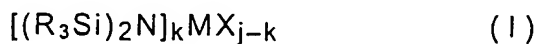
Another object of this invention is to provide a method for the polymerization of olefins that uses the aforesaid catalyst with its excellent properties.

(0009)

Disclosure of the Invention

The olefin polymerization catalyst according to the present invention characteristically comprises

- (A) a transition metal compound from Group 4 of the Periodic Table that contains a ligand that has the cyclopentadienyl skeleton;
- (B) a transition metal amide compound represented by general formula (I) or (I-1)



wherein

M is a transition metal atom from Groups 3-6 of the Periodic Table,

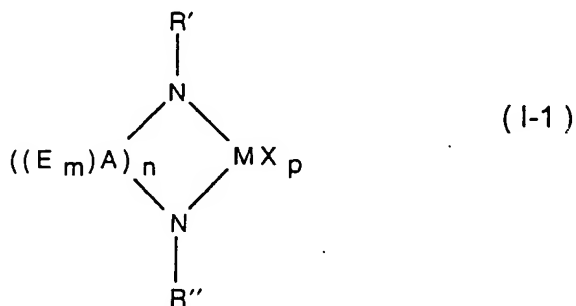
j is the valence of the transition metal atom M,

k is an integer from 1 to j,

each R is independently selected from hydrocarbyl and halogenated hydrocarbyl wherein two of the groups R may be connected to each other to form a ring, and

X represents the hydrogen atom, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, or a silicon-containing group, wherein when $j - k \geq 2$ the X's may be the same as each other or may differ from one another,

(0010)



(0011)

wherein

M represents a transition metal atom from Groups 3-6 of the Periodic Table,

R' and R'' are each independently selected from the hydrogen atom, hydrocarbyl, halogenated hydrocarbyl, organosilyl groups, and substituents that contain at least 1 element selected from nitrogen, oxygen, phosphorus, sulfur, and silicon,

m is an integer from 0 to 2,

n is an integer from 1 to 5,

A is an atom from Groups 13-16 of the Periodic Table, wherein when $n \geq 2$ the plurality of said A's may be the same as each other or may differ from one another, and

E is a substituent that contains at least 1 element selected from carbon, hydrogen, oxygen, halogen, nitrogen, sulfur, phosphorus, boron, and silicon, wherein when a plurality of groups represented by E are present said plurality of groups represented by E may be the same as each other or may differ from one another and two or more groups represented by E may be connected to each other to form a ring; and

(C) at least one compound selected from

(C-1) organometal compounds,

(C-2) organoaluminumoxy compounds, and

(C-3) compounds that react with the aforesaid transition metal compound (A) or transition metal amide compound (B) to form an ion pair.

(0012)

The inventive olefin polymerization catalyst exhibits a high polymerization activity and affords olefin (co)polymer that exhibits a broad molecular weight distribution and that, when two or more olefins are polymerized, exhibits a narrow composition distribution.

(0013)

The method according to the present invention for the polymerization of olefins is characterized by effecting the polymerization or copolymerization of olefin in the presence of the above-described catalyst.

(0014)

Detailed Description of the Invention

The inventive olefin polymerization catalyst and the inventive olefin polymerization method using said catalyst are described hereinbelow in detail.

(0015)

As used herein, the term "polymerization" encompasses both homopolymerization and copolymerization and the term "polymer" encompasses both homopolymers and copolymers.

(0016)

The inventive olefin polymerization catalyst is formed from

- (A) a transition metal compound from Group 4 of the Periodic Table that contains a ligand that has the cyclopentadienyl skeleton;
- (B) a transition metal amide compound; and
- (C) at least one compound selected from
 - (C-1) organometal compounds,
 - (C-2) organoaluminumoxy compounds, and
 - (C-3) compounds that react with the aforesaid transition metal compound (A) or transition metal amide compound (B) to form an ion pair.

(0017)

Each of the catalyst components that form the inventive olefin polymerization catalyst will be described first.

(A) The transition metal compound from Group 4 of the Periodic Table that contains a ligand that has the cyclopentadienyl skeleton

The component (A) used in this invention, defined as a transition metal compound from Group 4 of the Periodic Table that contains a ligand that has the cyclopentadienyl skeleton, is a transition metal compound described by the following general formula (II-1).



M^1 in this formula represents a transition metal atom selected from Group 4 of the Periodic Table and specifically is zirconium, titanium, or hafnium wherein zirconium is preferred.

----- (0019) -----

The subscript x is the atomic valence of the transition metal atom M^1 and represents the number of ligands L coordinated to the transition metal atom M^1 . L denotes the ligands coordinated to the transition metal atom, and at least one of the ligands L is a ligand having the cyclopentadienyl skeleton (hereinafter referred to as cyclopentadienyl-based ligand). Ligands L other than the cyclopentadienyl-based ligand comprise C_1 to C_{20} hydrocarbyl, C_1 to C_{20} halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, halogen atoms, and the hydrogen atom.

(0020)

The cyclopentadienyl-based ligand can be exemplified by the cyclopentadienyl group; alkyl-substituted cyclopentadienyl groups such as methylcyclopentadienyl, dimethylcyclopentadienyl, trimethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, ethylcyclopentadienyl, methylethylcyclopentadienyl, propylcyclopentadienyl, methylpropylcyclopentadienyl, butylcyclopentadienyl, methylbutylcyclopentadienyl, and hexylcyclopentadienyl; and also by indenyl, 4,5,6,7-tetrahydroindenyl, and fluorenyl. These groups can be substituted by, for example, C_1 to C_{20} (halogenated) hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, and halogen atoms.

(0021)

When the compound (II-1) contains two or more cyclopentadienyl-based ligands, two of these cyclopentadienyl-based ligands can be connected to each other through a divalent bridging group such as a (substituted) alkylene group or a (substituted) silylene group. Such transition metal compounds in which two cyclopentadienyl-based ligands are interconnected through a divalent bridging group can be exemplified by transition metal compounds with general formula (II-3), *vide infra*.

(0022)

The ligands L other than the cyclopentadienyl-based ligand can be specifically exemplified as follows. The C₁ to C₂₀ hydrocarbyl can be exemplified by alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, and aryl. Each of these categories can be more specifically exemplified as follows: methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl, nonyl, dodecyl, and eicosyl for alkyl; cyclopentyl, cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl for cycloalkyl; vinyl, propenyl, and cyclohexenyl for alkenyl; benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl for arylalkyl; and phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, naphthyl, methylnaphthyl, anthryl, and phenanthryl for aryl.

(0023)

The C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl can be exemplified by groups as afforded by halogen substitution into the aforementioned C₁ to C₂₀ hydrocarbyl. The oxygen-containing groups can be exemplified by the hydroxyl group; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, propoxy, and butoxy; aryloxy groups such as phenoxy, methylphenoxy, dimethylphenoxy, and naphthoxy; and arylalkoxy groups such as phenylmethoxy and phenylethoxy.

(0024)

The sulfur-containing groups can be exemplified by substituents as afforded by substituting sulfur for the oxygen in the foregoing oxygen-containing groups, and also by sulfonate groups such as methylsulfonate, trifluoromethanesulfonate, phenylsulfonate, benzylsulfonate, p-toluenesulfonate, trimethylbenzenesulfonate, triisobutylbenzenesulfonate, p-chlorobenzenesulfonate, and pentafluorobenzenesulfonate; and by sulfinatate groups such as methylsulfinatate, phenylsulfinatate, benzylsulfinatate, p-toluenesulfinatate, trimethylbenzenesulfinatate, and pentafluorobenzenesulfinatate.

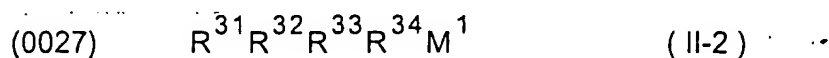
(0025)

The silicon-containing groups can be exemplified by monohydrocarbyl-substituted silyl such as

methylsilyl and phenylsilyl; dihydrocarbyl-substituted silyl such as dimethylsilyl and diphenylsilyl; trihydrocarbyl-substituted silyl such as trimethylsilyl, triethylsilyl, tripropylsilyl, tricyclohexylsilyl, triphenylsilyl, dimethylphenylsilyl, methyldiphenylsilyl, tritolylsilyl, and trinaphthylsilyl; the silyl ethers of hydrocarbyl-substituted silyl, such as trimethylsilyl ether; Si-substituted alkyl groups such as trimethylsilylmethyl; and Si-substituted aryl groups such as trimethylsilylphenyl.

(0026)

The halogen atoms can be exemplified by fluorine, chlorine, bromine, and iodine. When, for example, the atomic valence of the transition metal is 4, the transition metal compound under consideration is more specifically represented by the following general formula (II-2).



As above, M^1 in this formula represents a transition metal atom selected from Group 4 of the Periodic Table and is preferably the zirconium atom.

(0028)

R^{31} represents a cyclopentadienyl-based group (ligand), while R^{32} , R^{33} , and R^{34} are each independently selected from cyclopentadienyl-based groups (ligands), C_1 to C_{20} (halogenated) hydrocarbyl, the oxygen-containing groups, the sulfur-containing groups, the silicon-containing groups, halogen atoms, and the hydrogen atom.

(0029)

Among transition metal compounds (II-2), compounds in which at least one of R^{32} , R^{33} , and R^{34} is a cyclopentadienyl-based group (ligand), for example, compounds in which R^{31} and R^{32} are cyclopentadienyl-based groups (ligands), are preferably used by the present invention. In addition, when R^{31} and R^{32} are both cyclopentadienyl-based groups (ligands), R^{33} and R^{34} are preferably cyclopentadienyl-based groups, alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, trialkylsilyl, sulfonate groups, halogen, or the hydrogen atom.

(0030)

Transition metal compounds (II-1) in which M^1 = zirconium can be exemplified by the following specific compounds:

bis(indenyl)zirconium dichloride,
bis(indenyl)zirconium dibromide,

bis(indenyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),
bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
bis(fluorenyl)zirconium dichloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium dibromide,
bis(cyclopentadienyl)methylzirconium monochloride,
bis(cyclopentadienyl)ethylzirconium monochloride,
bis(cyclopentadienyl)cyclohexylzirconium monochloride,
bis(cyclopentadienyl)phenylzirconium monochloride,
bis(cyclopentadienyl)benzylzirconium monochloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium monochloride monohydride,
bis(cyclopentadienyl)methylzirconium monohydride,
bis(cyclopentadienyl)dimethylzirconium,
bis(cyclopentadienyl)diphenylzirconium,
bis(cyclopentadienyl)dibenzylzirconium,
bis(cyclopentadienyl)zirconium methoxychloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium ethoxychloride,
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(methanesulfonate),
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),
bis(cyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),
bis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium ethoxychloride,
bis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),
bis(ethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(methylethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(propylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(methylpropylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(methylbutylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(methylbutylcyclopentadienyl)zirconium bis(methanesulfonate),
bis(trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
bis(hexylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, and
bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirconium dichloride.

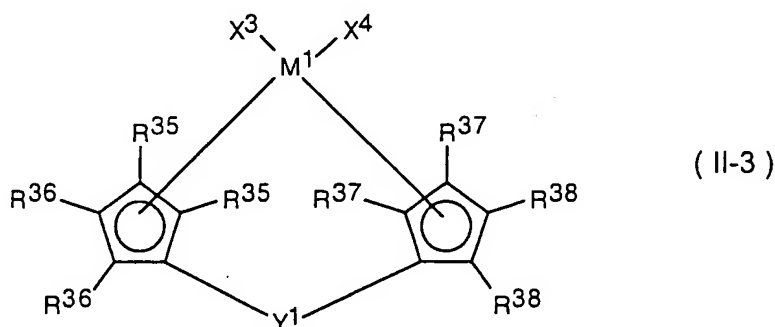
(0031)

In the preceding examples, the substitution pattern for the disubstituted cyclopentadienyl ring includes the 1,2- and 1,3-substitution patterns, while the trisubstitution pattern includes the 1,2,3- and 1,2,4-substitution patterns. In addition, alkyl groups such as propyl and butyl include the n-, i-, sec-, and tert-isomers.

(0032)

Other examples include the compounds afforded by replacing the zirconium in the preceding zirconium compounds with titanium or hafnium. Compounds with formula (II-3) can be provided as examples of the transition metal compounds in which two cyclopentadienyl-based ligands are connected to each other through a divalent bridging group.

(0033)



(0034)

M^1 in this formula represents a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is zirconium, titanium, or hafnium and is preferably zirconium. The groups R^{35} , R^{36} , R^{37} , and R^{38} are each independently selected from C_1 to C_{20} hydrocarbyl, C_1 to C_{20} halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, nitrogen-containing groups, phosphorus-containing groups, halogen atoms, and the hydrogen atom. Among these groups R^{35} , R^{36} , R^{37} , and R^{38} , some of the groups adjacent to each other may be interconnected to form a ring together with the carbon atoms to which said groups are bonded. Each of the groups R^{35} , R^{36} , R^{37} , and R^{38} is specified at two locations, and in each case the two groups, for example, R^{35} and R^{35} , may be the same as each other or may differ from one another. Among the groups designated by R, those with the same superscript represent a preferred combination for ring formation through their interconnection.

(0035)

The C₁ to C₂₀ hydrocarbyl can be exemplified by the same alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, and aryl as provided above in the discussion of L.

(0036)

The rings formed by the interconnection of these hydrocarbyl groups can be exemplified by condensed ring groups such as the benzene ring, naphthalene ring, acenaphthene ring, and indene ring and by groups as afforded by replacing hydrogen in these condensed ring groups with an alkyl group such as methyl, ethyl, propyl, and butyl.

(0037)

The C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl can be exemplified by groups as afforded by substituting halogen into the aforementioned C₁ to C₂₀ hydrocarbyl. The oxygen-containing groups can be exemplified by the hydroxyl group and the same alkoxy, aryloxy, and arylalkoxy groups as provided above in the discussion of L.

(0038)

The sulfur-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the oxygen in the aforementioned oxygen-containing groups with sulfur. The silicon-containing groups can be exemplified by the same monohydrocarbyl-substituted silyl, dihydrocarbyl-substituted silyl, trihydrocarbyl-substituted silyl, silyl ethers of hydrocarbyl-substituted silyl, Si-substituted alkyl groups, and Si-substituted aryl groups as provided above in the discussion of L.

(0039)

The nitrogen-containing groups can be exemplified by the amino group; alkylamino groups such as methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, and dicyclohexylamino; and by arylamino and alkylarylamino groups such as phenylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino.

(0040)

The phosphorus-containing groups can be exemplified by phosphino groups such as dimethylphosphino and diphenylphosphino. The halogen atoms can be exemplified as in the discussion of L, *supra*.

(0041)

Among these possibilities, the hydrogen atom and C₁ to C₂₀ hydrocarbyl are preferred. The following are particularly preferred: C₁ to C₄ hydrocarbyl such as methyl, ethyl, propyl, and butyl; a benzene ring as formed by the interconnection of hydrocarbyl groups; and groups as afforded by substituting alkyl (e.g., methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, tert-butyl) for the hydrogen on the benzene ring generated by the interconnection of hydrocarbyl groups.

(0042)

X³ and X⁴ are each independently selected from C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, the hydrogen atom, and halogen atoms.

(0043)

The C₁ to C₂₀ hydrocarbyl can be exemplified by the same alkyl, cycloalkyl, alkenyl, arylalkyl, and aryl as provided above in the discussion of L.

(0044)

The C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl can be exemplified by groups as afforded by substituting halogen into the aforementioned C₁ to C₂₀ hydrocarbyl. The oxygen-containing groups can be exemplified by the hydroxyl group and the same alkoxy, aryloxy, and arylalkoxy groups as provided above in the discussion of L.

(0045)

The sulfur-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the oxygen in the aforementioned oxygen-containing groups with sulfur and by the same sulfonate and sulfinate groups as provided above in the discussion of L. The silicon-containing groups can be exemplified by the same silicon-substituted alkyl groups and silicon-substituted aryl groups as provided above in the discussion of L.

(0046)

The halogen atoms can be exemplified by the same groups and atoms as in the discussion of L, *supra*. Among the various possibilities, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, and sulfonate groups are preferred.

(0047)

Y^1 represents C_1 to C_{20} divalent hydrocarbyl, C_1 to C_{20} divalent halogenated hydrocarbyl, divalent silicon-containing groups, divalent germanium-containing groups, divalent tin-containing groups, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-NR^{39}-$, $-P(R^{39})-$, $-P(O)(R^{39})-$, $-BR^{39}-$, or $-AlR^{39}-$ (each R^{39} is independently selected from C_1 to C_{20} hydrocarbyl, C_1 to C_{20} halogenated hydrocarbyl, the hydrogen atom, and halogen atoms).

(0048)

The C_1 to C_{20} divalent hydrocarbyl is specifically exemplified by alkylene groups such as methylene, dimethylmethylene, 1,2-ethylene, dimethyl-1,2-ethylene, 1,3-trimethylene, 1,4-tetramethylene, 1,2-cyclohexylene, and 1,4-cyclohexylene, and by arylalkylene groups such as diphenylmethylene and diphenyl-1,2-ethylene.

(0049)

The C_1 to C_{20} divalent halogenated hydrocarbyl can be specifically exemplified by groups as afforded by halogenation of the above-described C_1 to C_{20} divalent hydrocarbyl, for example, chloromethylene.

(0050)

The divalent silicon-containing groups can be exemplified by silylene; alkylsilylene, alkylarylsilylene, and arylsilylene groups such as methylsilylene, dimethylsilylene, diethylsilylene, di(n-propyl)silylene, di(i-propyl)silylene, di(cyclohexyl)silylene, methylphenylsilylene, diphenylsilylene, di(p-tolyl)silylene, and di(p-chlorophenyl)silylene; and alkyldisilylene, alkylaryldisilylene, and aryldisilylene groups such as tetramethyl-1,2-disilylene and tetraphenyl-1,2-disilylene.

(0051)

The divalent germanium-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the silicon in the above-described divalent silicon-containing groups with germanium. The divalent tin-containing groups can be exemplified by groups as afforded by replacing the silicon in the above-described divalent silicon-containing groups with tin.

(0052)

R³⁹ represents the same C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, and halogen atoms as discussed above for L. Particularly preferred among these are substituted silylene groups [sic] such as dimethylsilylene, diphenylsilylene, and methylphenylsilylene.¹

(0053)

Transition metal compounds (II-3) can be exemplified by the following specific compounds:

ethylenebis(indenyl)dimethylzirconium,
ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(methanesulfonate),
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(p-toluenesulfonate),
ethylenebis(indenyl)zirconium bis(p-chlorobenzenesulfonate),
ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
isopropylidenebis(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,
isopropylidenebis(cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(methylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(indenyl)zirconium bis(trifluoromethanesulfonate),
dimethylsilylenebis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylenebis(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,
diphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
methylphenylsilylenebis(indenyl)zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis(2,4,7-trimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis(2-methyl-4-tert-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride,
isopropylidene(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride,
dimethylsilylene(3-tert-butylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconium dichloride,
isopropylidene(4-methylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,

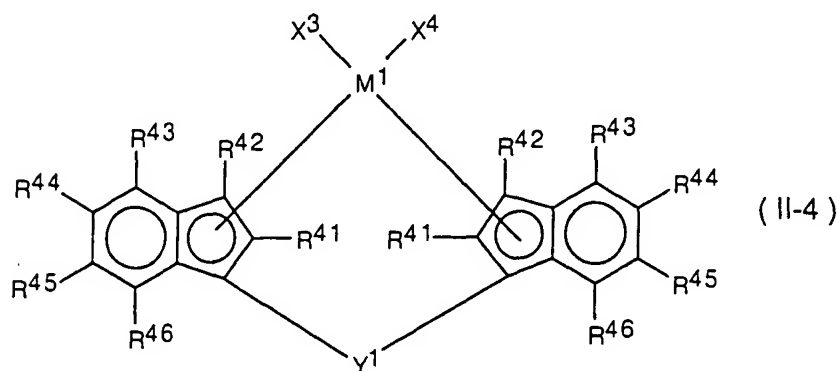
¹ Translator's Note. I can confirm that the Japanese source document does contain this list of substituted silylene groups as examples of R³⁹, although substituted silylene does not seem to fit with the classes of groups specified for R³⁹ in section (0052).

isopropylidene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,
 isopropylidene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butylindenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylene(4-methylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-methylindenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylene(4-tert-butylcyclopentadienyl)(3-tert-butylindenyl)zirconium dichloride,
 dimethylsilylene(3-tert-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride, and
 isopropylidene(3-tert-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconium dichloride.

(0054)

Other examples include the compounds afforded by replacing the zirconium in the preceding compounds with titanium or hafnium. The transition metal compounds (II-3) encompassed by the present invention can be more specifically exemplified by transition metal compounds with the following general formulas (II-4) and (II-5).

(0055)



(0056)

M^1 in this formula represents a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is titanium, zirconium, or hafnium and is preferably zirconium. Each R^{41} is independently selected from C_1 to C_6 hydrocarbyl and can be specifically exemplified by alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, and cyclohexyl, and by alkenyl such as vinyl and propenyl.

(0057)

Preferred among the preceding are alkyl in which the carbon atom bonded to the indenyl group is a primary carbon, more preferably C_1 to C_4 alkyl and particularly preferably methyl and ethyl.

(0058)

The groups R^{42} , R^{44} , R^{45} , and R^{46} are each independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, and the same C_1 to C_6 hydrocarbyl as described above for R^{41} . Each R^{43} is independently selected from the hydrogen atom and C_6 to C_{16} aryl and can be specifically exemplified by phenyl, α -naphthyl, β -naphthyl, anthryl, phenanthryl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl, aceanthrylenyl, tetrahydronaphthyl, indanyl, and biphenyl. Preferred among the preceding are phenyl, naphthyl, anthryl, and phenanthryl.

(0059)

These aryl groups can be substituted by halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, and iodine; C_1 to C_{20} hydrocarbyl, for example, alkyl (e.g., methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, eicosyl, norbornyl, and adamantyl), alkenyl (e.g., vinyl, propenyl, and cyclohexenyl), arylalkyl (e.g., benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl), and aryl (e.g., phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethylphenyl, ethylphenyl, propylphenyl, biphenyl, α - and β -naphthyl, methylnaphthyl, anthryl, phenanthryl, benzylphenyl, pyrenyl, acenaphthyl, phenalenyl, aceanthrylenyl, tetrahydronaphthyl, indanyl, and biphenyl); and organosilyl such as trimethylsilyl, triethylsilyl, and triphenylsilyl.

(0060)

X^3 and X^4 are defined as for X^3 and X^4 in general formula (II-3) and may be the same as each other or may differ from one another. Among the various possibilities, halogen atoms and C_1 to C_{20} hydrocarbyl are preferred.

(0061)

Y^1 is defined as for Y^1 in general formula (II-3). Among the various possibilities, divalent silicon-containing groups and divalent germanium-containing groups are preferred. Divalent silicon-containing groups are more preferred and alkylsilylene, alkylarylsilylene, and arylsilylene are even more preferred.

(0062)

The following are specific examples of transition metal compounds with general formula (II-4):

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(1-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(2-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-fluorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(pentafluorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o,p-dichlorophenyl)phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-bromophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-tolyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-tolyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o-tolyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(o,o'-dimethylphenyl)-1-indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-ethylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-isopropylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-benzylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-biphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-biphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(p-trimethylsilylenephényl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-(m-trimethylsilylenephényl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-phenyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(i-propyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(n-butyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dicyclohexylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(p-tolyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(p-chlorophenyl)silylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-ethylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylgermylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylstannylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium dibromide,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}dimethylzirconium,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}methylzirconium chloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium chloride SO₂Me,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-phenylindenyl)}zirconium chloride OSO₂Me,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(o-methylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(m-methylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(p-methylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,3-dimethylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,4-dimethylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,5-dimethylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,4,6-trimethylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(o-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(m-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(p-chlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,3-dichlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2,6-dichlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(3,5-dichlorophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(2-bromophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(3-bromophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-bromophenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-biphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-trimethylsilylphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(8-methyl-9-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-propyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-s-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-pentyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-pentyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(β -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(2-methyl-1-naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(5-acenaphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-i-butyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-neopentyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-neopentyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-hexyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-n-hexyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,

rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-anthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(9-phenanthryl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-(4-biphenyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylenebis{1-(2-ethyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-ethylenebis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-ethylenebis{1-(2-ethyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-ethylenebis{1-(2-n-propyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylgermylbis{1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylgermylbis{1-(2-ethyl-4-(α -naphthyl)indenyl)}zirconium dichloride, and
rac-dimethylgermylbis{1-(2-n-propyl-4-phenylindenyl)}zirconium dichloride.

(0063)

Other examples are the compounds generated by replacing the zirconium in the preceding compounds with titanium or hafnium. While the racemic form of the transition metal compound (II-4) will generally be used as the catalyst component by this invention, the R-form or S-form can also be used.

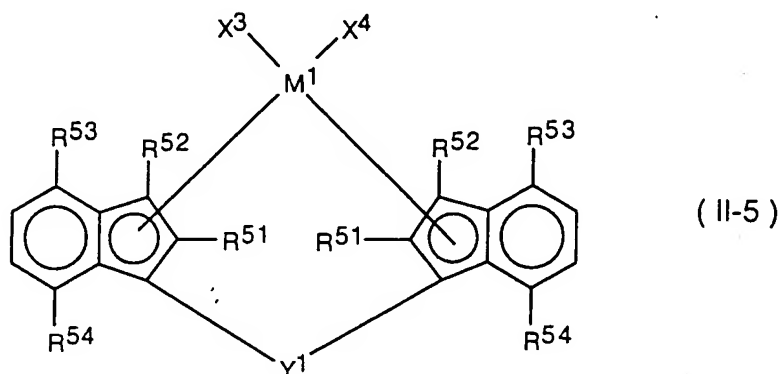
(0064)

The transition metal compound (II-4) can be synthesized according to Journal of Organometallic Chem., 288 (1985) pp. 63-67 and the examples and description of EP 320,762 A.

(0065)

The transition metal compound with general formula (II-5) will now be considered.

(0066)



(0067)

M^1 in the preceding formula is a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is titanium, zirconium, or hafnium with zirconium being preferred. R^{51} and R^{52} are each independently selected from C_1 to C_{20} hydrocarbyl, C_1 to C_{20} halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, silicon-containing groups, nitrogen-containing groups, phosphorus-containing groups, halogen atoms, and the hydrogen atom. R^{51} and R^{52} can be specifically exemplified by the same atoms and groups as provided above for R^{35} to R^{38} .

(0068)

Among the preceding possibilities, R^{51} is preferably C_1 to C_{20} hydrocarbyl and particularly preferably is C_1 to C_3 hydrocarbyl, i.e., methyl, ethyl, or propyl.

(0069)

R^{52} is preferably the hydrogen atom or C_1 to C_{20} hydrocarbyl and particularly preferably is the hydrogen atom or C_1 to C_3 hydrocarbyl, i.e., methyl, ethyl, or propyl.

(0070)

R^{53} and R^{54} are each independently selected from C_1 to C_{20} alkyl and are specifically exemplified by cycloalkyl such as norbornyl and adamantyl and by alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, neopentyl, n-hexyl, cyclohexyl, octyl, nonyl, dodecyl, and eicosyl.

(0071)

Among the preceding possibilities, R^{53} is preferably secondary or tertiary alkyl. X^3 and X^4

may be the same as each other or may differ from one another and are defined as for X^3 and X^4 in general formula (II-3).

(0072)

Y^1 is defined as for Y^1 in general formula (II-3). Specific examples of the transition metal compound (II-5) are as follows:

rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-butylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-sec-butylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-pentylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-n-hexylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-cyclohexylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-methylcyclohexylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-phenylethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-phenyldichloromethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-chloromethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-trimethylsilylmethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-trimethylsiloxymethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diethylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(i-propyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(n-butyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(cyclohexyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-t-butylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(p-tolyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(p-chlorophenyl)silylenebis{1-(2,7-dimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-ethylindenyl)}zirconium dibromide,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-propylindenyl)}zirconium dichloride,

rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-butyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-sec-butyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-t-butyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-pentyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-n-hexyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-cyclohexyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-methylcyclohexyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-trimethylsilylmethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-trimethylsiloxymethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-phenylethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-phenyldichloromethylindenyl)}zirconium dichloride, ...
rac-dimethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-chloromethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diethylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(i-propyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(n-butyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(cyclohexyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-methylphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-t-butyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-t-butyindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-diphenylsilylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-ethylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(p-tolyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-di(p-chlorophenyl)silylenebis{1-(2,3,7-trimethyl-4-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}dimethylzirconium,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}methylzirconium chloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium
bis(methanesulfonate),
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium bis(p-
phenylsulfinate),
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-3-methyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methyl-4,6-di-i-propylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-ethyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-phenyl-4-i-propyl-7-methylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-dimethylsilylenebis{1-(2-methylindenyl)}zirconium dichloride,
rac-ethylenebis{1-(2,4,7-trimethylindenyl)}zirconium dichloride, and

rac-isopropylidenebis{1-(2,4,7-trimethylindenyl)}zirconium dichloride.

(0073)

Other examples include compounds generated by replacing the zirconium in the preceding compounds with titanium or hafnium. Among the various possibilities, compounds having a branched alkyl, e.g., i-propyl, sec-butyl, or tert-butyl, at position 4 are particularly preferred.

(0074)

While the racemic form of the transition metal compound (II-5) will generally be used as the catalyst component in this invention, the R-form or S-form can also be used. These transition metal compounds (II-5) can be synthesized by known methods from indene derivatives, for example, by the method described in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 4-268307 (268,307/1992).

(0075)

Compounds with the following formula (III-1) can also be used as the Group 4 transition metal compound (A)



wherein M^1 is a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table.

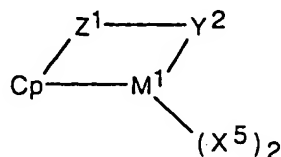
(0076)

Here, L^2 is the derivative of a delocalized π -bonding group and imparts a constrained geometric shape to the M^1 metal active site. The groups X^5 may be the same as each other or may differ from one another and represent the hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbyl, silyl, or germyl group containing no more than 20 carbon atoms, silicon atoms, or germanium atoms.

(0077)

Compounds with the following formula (III-2) are preferred among compounds with general formula (III-1).

(0078)



(III-2)

(0079)

M¹ in this formula is a transition metal atom from Group 4 of the Periodic Table and specifically is zirconium, titanium, or hafnium with zirconium being preferred. Cp is π -bonded to M¹ and represents a substituted cyclopentadienyl group bearing a substituent Z or a derivative of such a substituted cyclopentadienyl group.

(0080)

Z¹ is a ligand containing the oxygen atom, sulfur atom, boron atom, or an element from Group 14 of the Periodic Table and can be exemplified by $-\text{Si}(\text{R}^{55})_2-$, $-\text{C}(\text{R}^{55})_2-$, $-\text{Si}(\text{R}^{55})_2\text{Si}(\text{R}^{55})_2-$, $-\text{C}(\text{R}^{55})_2\text{C}(\text{R}^{55})_2-$, $-\text{C}(\text{R}^{55})_2\text{C}(\text{R}^{55})_2\text{C}(\text{R}^{55})_2-$, $-\text{C}(\text{R}^{55})=\text{C}(\text{R}^{55})-$, $-\text{C}(\text{R}^{55})_2\text{Si}(\text{R}^{55})_2-$, and $-\text{Ge}(\text{R}^{55})_2-$.

(0081)

Y² represents a ligand containing the nitrogen atom, phosphorus atom, oxygen atom, or sulfur atom and can be exemplified by $-\text{N}(\text{R}^{52})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, and $-\text{P}(\text{R}^{52})-$. A condensed ring can also be formed by Z¹ and Y².

(0082)

R⁵⁵ is the hydrogen atom or a group that contains up to 20 non-hydrogen atoms and is selected from alkyl, aryl, silyl, halogenated alkyl, halogenated aryl, and their combinations. R⁵² is C₁ to C₁₀ alkyl, C₆ to C₁₀ aryl, or C₇ to C₁₀ aralkyl or together with one or more of the R⁵⁵ substituents can form a condensed ring system having up to 30 non-hydrogen atoms.

(0083)

Specific examples of the transition metal compound (III-2) are as follows:

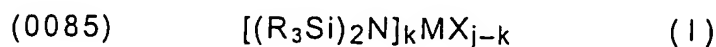
(tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediylzirconium dichloride,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dichloride,
 (methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediylzirconium dichloride,
 (methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dichloride,

(ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)methylenetitanium dichloride,
 (tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride,
 (tert-butylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanezirconium dichloride,
 (benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanetitanium dichloride, and
 (phenylphosphido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanedibenzylzirconium.

(0084)

(B) The transition metal amide compound

The transition metal amide compound (B) used by this invention is a transition metal amide compound with the following general formula (I) or (I-1).



M in the preceding formula represents a transition metal atom from Groups 3-6 of the Periodic Table and preferably is a Group 4 transition metal atom such as titanium, zirconium, or hafnium.

(0086)

j represents the valence of the transition metal atom M, while k is an integer from 1 to j. Each R is independently selected from hydrocarbyl and halogenated hydrocarbyl.

(0087)

The hydrocarbyl can be specifically exemplified by C₁ to C₂₀ straight-chain and branched alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, and octadecyl; C₆ to C₂₀ aryl such as phenyl and naphthyl; substituted aryl as afforded by placing 1-5 substituents, e.g., C₁ to C₂₀ alkyl, on the aforementioned aryl groups; cycloalkyl such as cyclopentyl, cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl; alkenyl such as vinyl, propenyl, and cyclohexenyl; and arylalkyl such as benzyl, phenylethyl, and phenylpropyl.

(0088)

The halogenated hydrocarbyl can be exemplified by groups afforded by substituting halogen into the aforementioned hydrocarbyl. The R groups can be connected to each other to form a ring, for example, an aliphatic ring. The R groups bonded to different nitrogen atoms can be the same as each other or may differ from one another.

(0089)

X represents the hydrogen atom, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, oxygen-containing groups, sulfur-containing groups, and silicon-containing groups and can be specifically exemplified by the same atoms and groups provided above in the discussion of L in general formula (II-2). When j-k is ≥ 2 , the X's can be the same as each other or may differ from one another.

(0090)

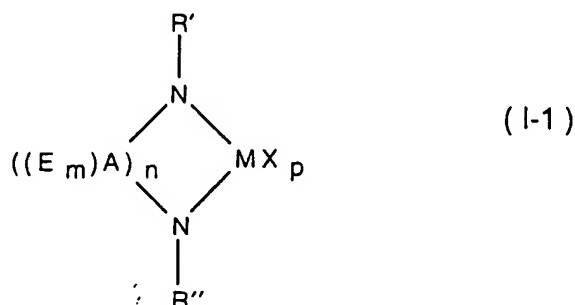
Among the preceding, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, and sulfonate groups are preferred. Specific examples of the transition metal amide compound (I) are provided hereinbelow, but the transition metal amide compound (I) is not limited to the following.

[bis(trimethylsilyl)amido]titanium trichloride
bis[bis(triethylsilyl)amido]titanium dichloride
bis[bis(trimethylsilyl)amido]titanium dichloride
tris[bis(trimethylsilyl)amido]titanium chloride
tetrakis[bis(trimethylsilyl)amido]titanium
[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium trichloride
bis[bis(triethylsilyl)amido]zirconium dichloride
bis[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium dichloride
tris[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium chloride
tetrakis[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium
[bis(trimethylsilyl)amido]hafnium trichloride
bis[bis(triethylsilyl)amido]hafnium dichloride
bis[bis(trimethylsilyl)amido]hafnium dichloride
tris[bis(trimethylsilyl)amido]hafnium chloride
tetrakis[bis(trimethylsilyl)amido]hafnium

(0091)

The transition metal amide compound with general formula (I-1) is described in the following.

(0092)



(0093)

M in the preceding formula is the same as M described above for general formula (I) and is preferably a Group 4 transition metal atom such as titanium, zirconium, or hafnium with titanium being particularly preferred.

(0094)

R' and R'' are each independently selected from the hydrogen atom, hydrocarbyl, halogenated hydrocarbyl, organosilyl groups, and hydrocarbyl substituted by a substituent that contains at least one element selected from nitrogen, oxygen, phosphorus, sulfur, and silicon.

(0095)

The hydrocarbyl and halogenated hydrocarbyl can be specifically exemplified by the same hydrocarbyl and halogenated hydrocarbyl as given for R in the preceding discussion of general formula (I). The organosilyl groups can be specifically exemplified by methylsilyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethylsilyl, diethylsilyl, triethylsilyl, and triphenylsilyl.

(0096)

The hydrocarbyl substituted by a substituent that contains at least one element selected from nitrogen, oxygen, phosphorus, sulfur, and silicon can be exemplified by groups afforded by substituting $-\text{COOCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$, or $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ into the aforementioned hydrocarbyl.

(0097)

m is an integer from 0 to 2 while n is an integer from 1 to 5. A represents an atom from Groups 13 to 16 of the Periodic Table and can be specifically exemplified by boron, carbon, nitrogen, oxygen, silicon, phosphorus, sulfur, germanium, selenium, and tin wherein carbon and silicon are preferred. The plurality of A's present when n is greater than or equal to 2 may

be the same as each other or may differ from one another.

(0098)

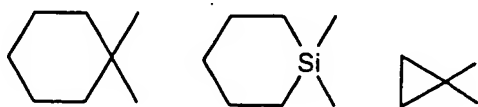
The group E is a substituent that contains at least one element selected from carbon, hydrogen, oxygen, halogen, nitrogen, sulfur, phosphorus, boron, and silicon. When a plurality of groups represented by E are present, said plurality of groups represented by E may be the same as each other or may differ from one another and two or more groups represented by E may be connected to each other to form a ring.

(0099)

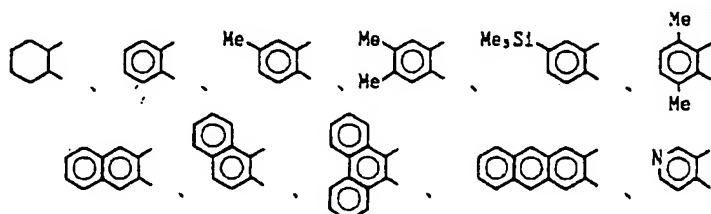
The bridging group $-((E_m)A)_n-$ that is bonded to the two nitrogen atoms can be specifically exemplified by the following groups..

$-\text{CH}_2-$	$-\text{C}(\text{Me})_2-$
$-\text{C}(\text{Ph})_2-$	$-\text{Si}(\text{Me})_2-$
$-\text{Si}(\text{Ph})_2-$	$-\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})-$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2-$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{nPr})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{iPr})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{nBu})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{iBu})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{sBu})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{cPen})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{cHex})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{Et})\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{iPr})\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{iBu})\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{tBu})\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{iPen})\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})(\text{Ph})\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{iPr})\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{iBu})\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Et})(\text{iPen})\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{iPr})(\text{iBu})\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{iPr})(\text{iPen})\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Et})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}_2\text{Si}(\text{n-Bu})_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{Si}(\text{Ph})_2\text{CH}_2-$
$-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})-$	$-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Ph})-$
$-\text{Si}(\text{Me})_2\text{OSi}(\text{Me})_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
$-\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2-$	

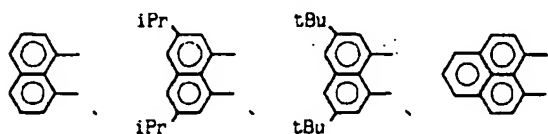
(0100)



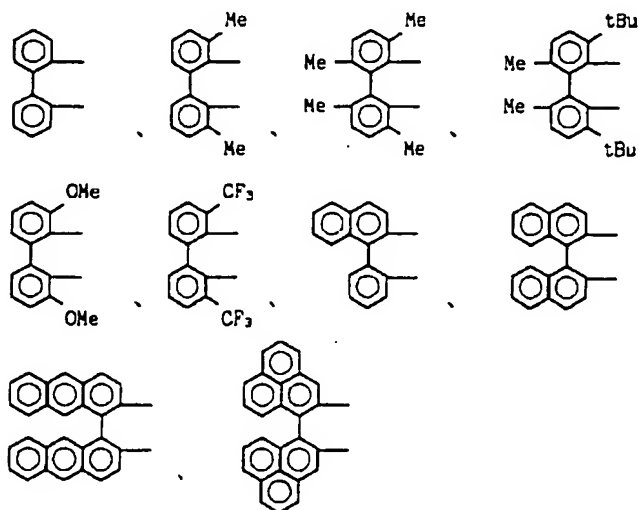
(0101)



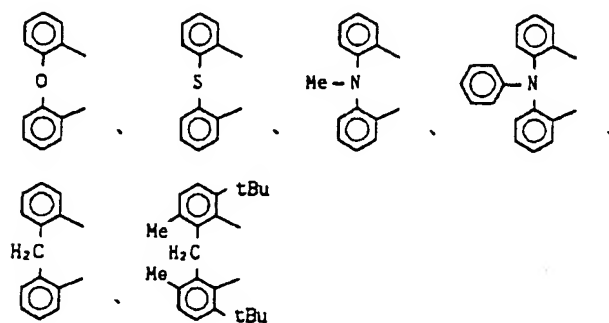
(0102)



(0103)



(0104)



(0105)

The following abbreviations are used in the preceding examples: Me for methyl, Et for ethyl, nPr for n-propyl, iPr for isopropyl, nBu for n-butyl, iBu for isobutyl, sBu for sec-butyl, t-Bu for tert-butyl, iPen for isopentyl, cPen for cyclopentyl, cHex for cyclohexyl, and Ph for phenyl.

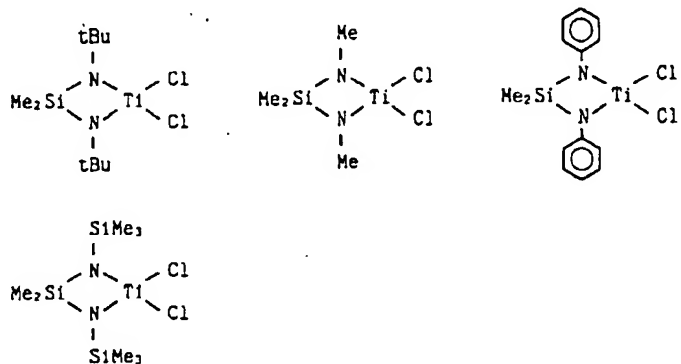
(0106)

p is an integer from 0 to 4. X represents the hydrogen atom, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, C₁ to C₂₀ halogenated hydrocarbyl, an oxygen-containing group, a sulfur-containing group, or a silicon-containing group and is specifically exemplified as for L in the aforementioned general formula (II-1). When $p \geq 2$, the plurality of groups represented by X may be the same as each other or may differ from one another.

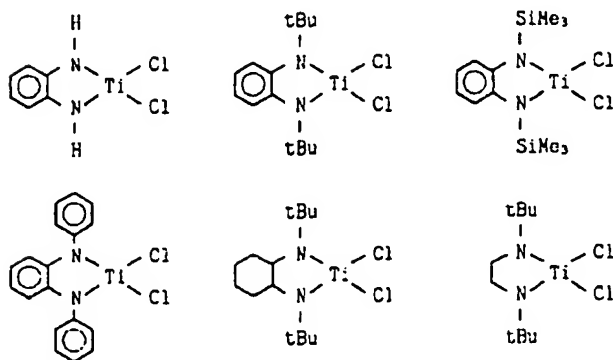
(0107)

Among the various possibilities, halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, and sulfonate groups are preferred. The transition metal amide compound (I-1) is specifically exemplified as follows, but is not limited to the following specific examples.

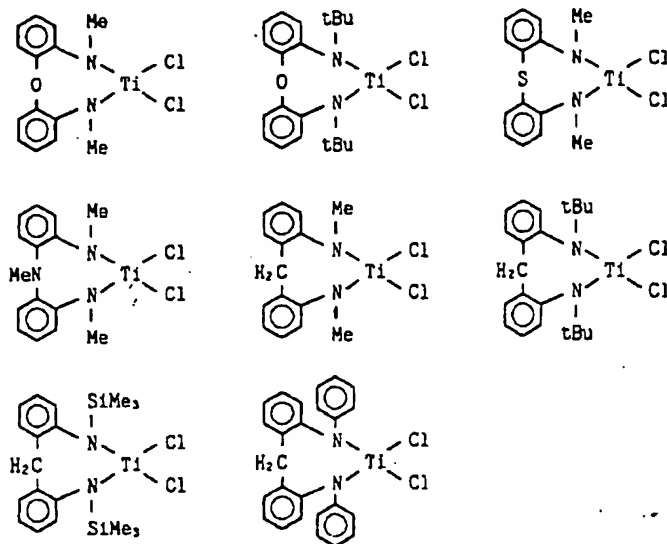
(0108)



(0109)



(0112)



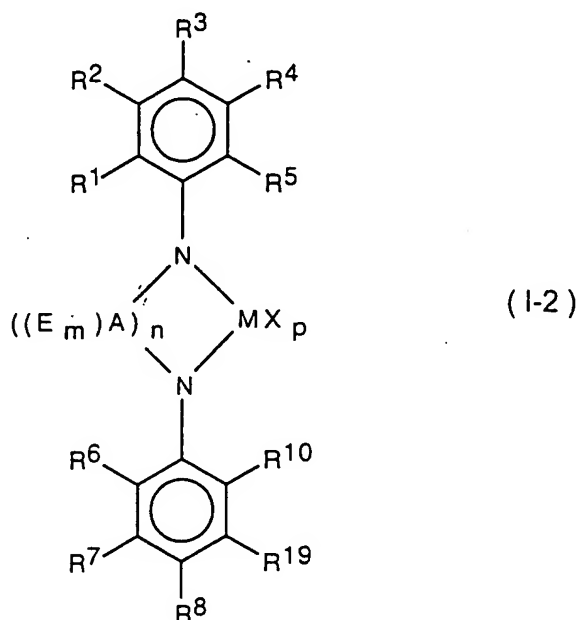
(0113)

The following abbreviations are used in the preceding examples: Me for methyl, Et for ethyl, iPr for isopropyl, and tBu for tert-butyl. This invention can also use transition metal amide compounds generated by replacing the titanium in the preceding compounds with zirconium or hafnium.

(0114)

Among transition metal amide compounds with general formula (I-1), the use is preferred in the present invention of transition metal amide compounds with general formula (I-2) in which R' and R'' are substituted aryl bearing from 1-5 substituents such as alkyl.

(0115)



(0116)

M in the preceding formula is the same as M in general formula (I) and is preferably a Group 4 transition metal atom such as titanium, zirconium, or hafnium and particularly preferably is titanium.

(0117)

Each of R^1 to R^{10} is independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, hydrocarbyl, halogenated hydrocarbyl, organosilyl groups, alkoxy groups, aryloxy groups, $-\text{COOR}^{11}$, $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$, $-\text{CN}$, $-\text{NR}^{15}_2$, and $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ wherein R^{11} to R^{17} represent C_1 to C_5 alkyl, with the provisos that at least one of R^1 to R^5 is not hydrogen and at least one of R^6 to R^{10} is not hydrogen.

(0118)

The halogen atoms are the same as for X in general formula (I), while the hydrocarbyl, halogenated hydrocarbyl, and organosilyl groups are the same as for R' and R'' in general formula (I-1).

(0119)

The alkoxy can be specifically exemplified by methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, and tert-butoxy. The aryloxy can be specifically exemplified by phenoxy,

2,6-dimethylphenoxy, and 2,4,6-trimethylphenoxy.

(0120)

The groups represented by $-\text{COOR}^{11}$, $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$, $-\text{CN}$, $-\text{NR}^{15}_2$, and $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ (wherein R^{11} to R^{17} represent C_1 to C_5 alkyl) can be exemplified by $-\text{COOCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, and $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$.

(0121)

Two or more — preferably adjacent — groups among the groups R^1 to R^5 may be interconnected to form a ring (e.g., an aromatic ring, aliphatic ring) together with the carbon atoms to which they are respectively bonded. Two or more — preferably adjacent — groups among the groups R^6 to R^{10} may be interconnected to form a ring (e.g., an aromatic ring, aliphatic ring) together with the carbon atoms to which they are respectively bonded.

(0122)

m is an integer from 0 to 2, while n is an integer from 1 to 5. The substituent A is the same as A in the preceding general formula (I-1) and is preferably a carbon atom or silicon atom. When $n \geq 2$, the plurality of A 's may be the same as each other or may differ from one another.

(0123)

The group E is the same as E in the preceding general formula (I-1) and is preferably a substituent that contains at least one element selected from carbon, hydrogen, nitrogen, and silicon. When a plurality of groups represented by E are present said plurality of groups represented by E may be the same as each other or may differ from one another and two or more groups represented by E may be connected to each other to form a ring.

(0124)

The bridging group $-(\text{E}_m)\text{A}_n-$ that is bonded to the two nitrogen atoms can be specifically exemplified by the same groups as provided above. p is an integer from 0 to 4.

(0125)

X represents the hydrogen atom, a halogen atom, C_1 to C_{20} hydrocarbyl, C_1 to C_{20} halogenated hydrocarbyl, an oxygen-containing group, or a sulfur-containing group and is specifically exemplified as for L in general formula (II-1).

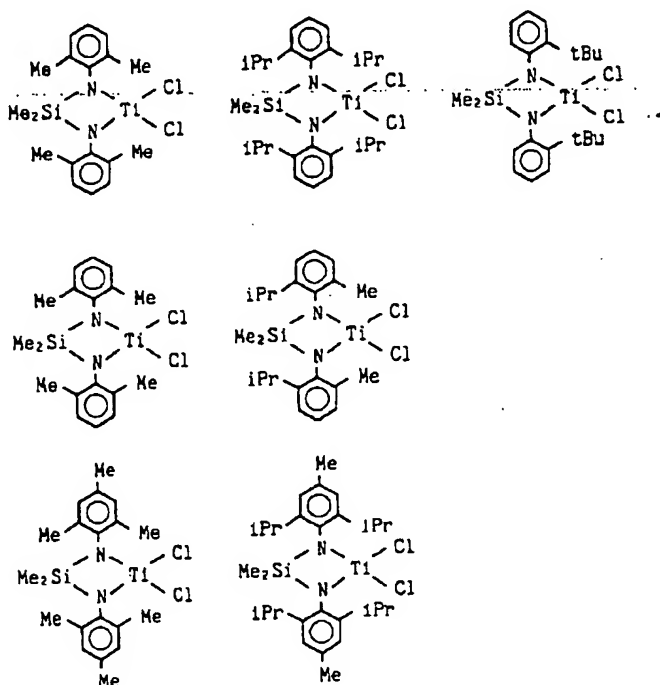
(0126)

Preferred among these are halogen atoms, C₁ to C₂₀ hydrocarbyl, and sulfonate groups. When $p \geq 2$, the plurality of groups represented by X may be the same as each other or may differ from one another.

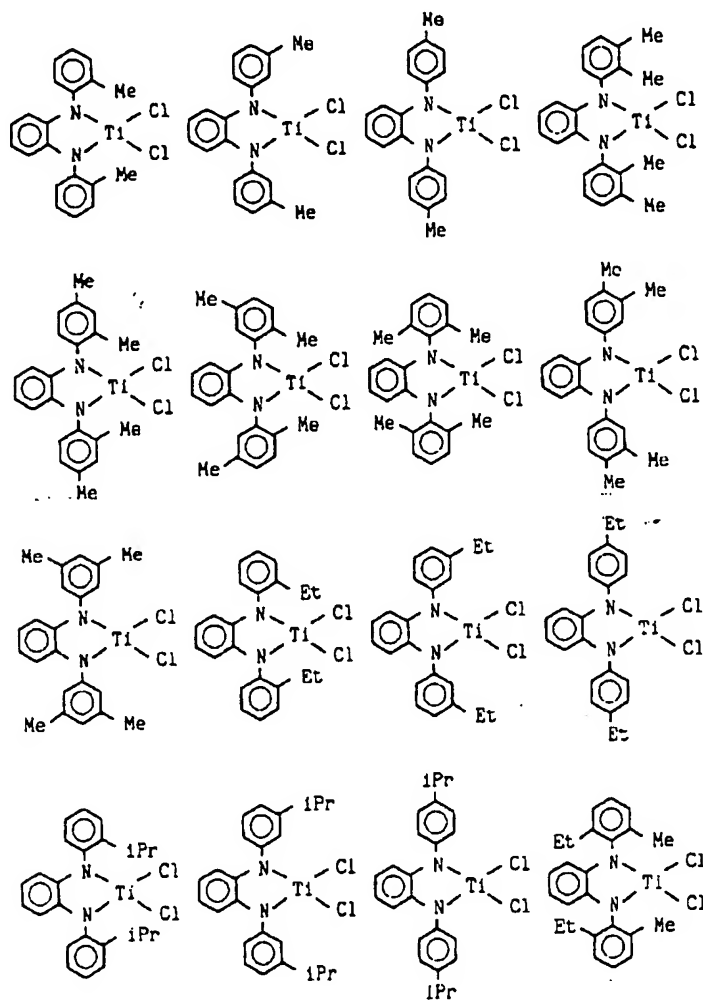
(0127)

The transition metal amide compound (I-2) is specifically exemplified as follows, but is not limited to the following specific examples.

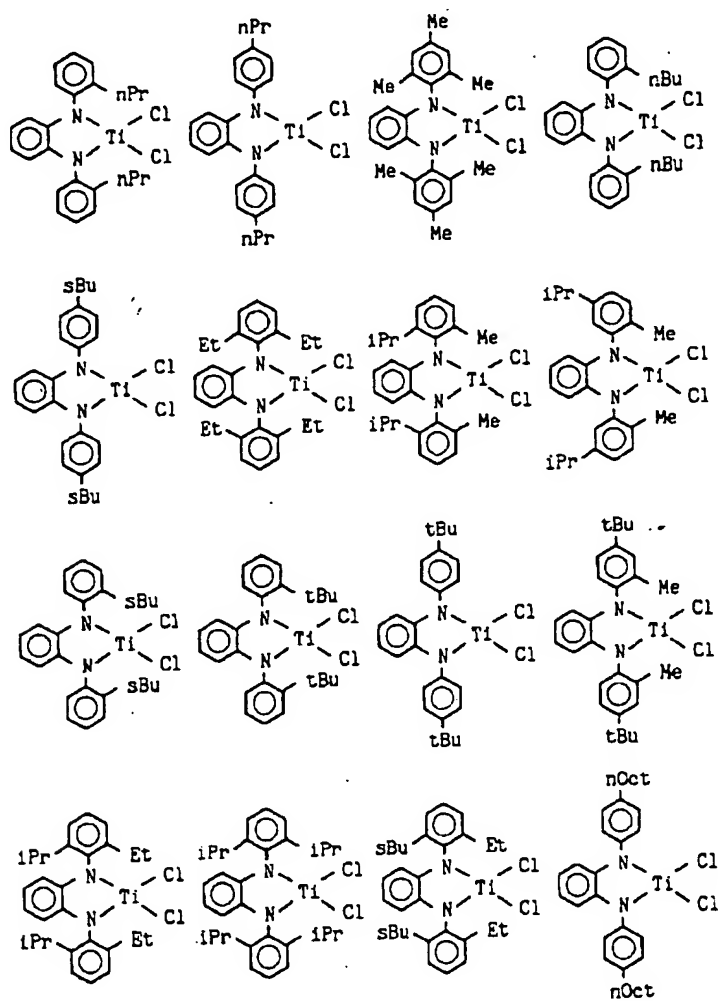
(0128)



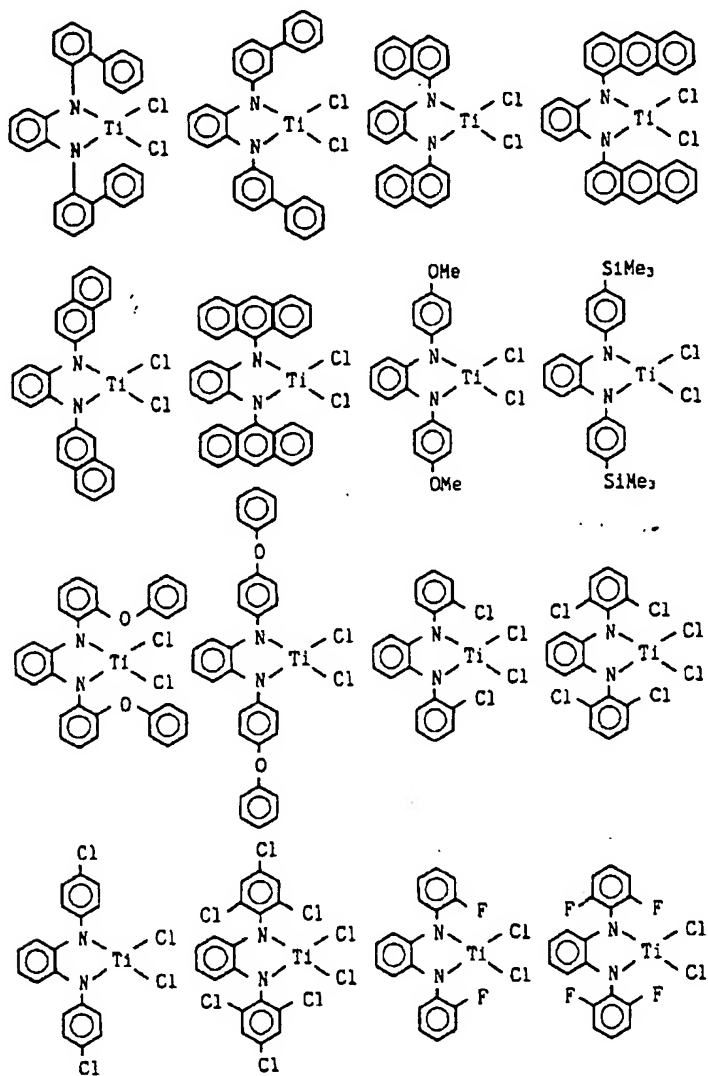
(0129)



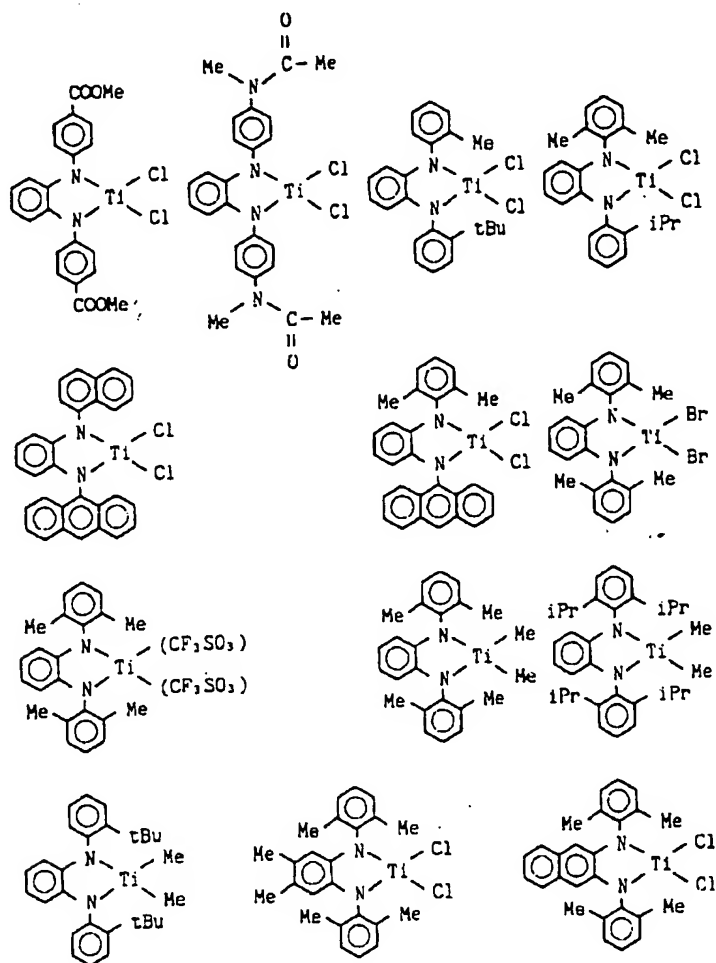
(0130)



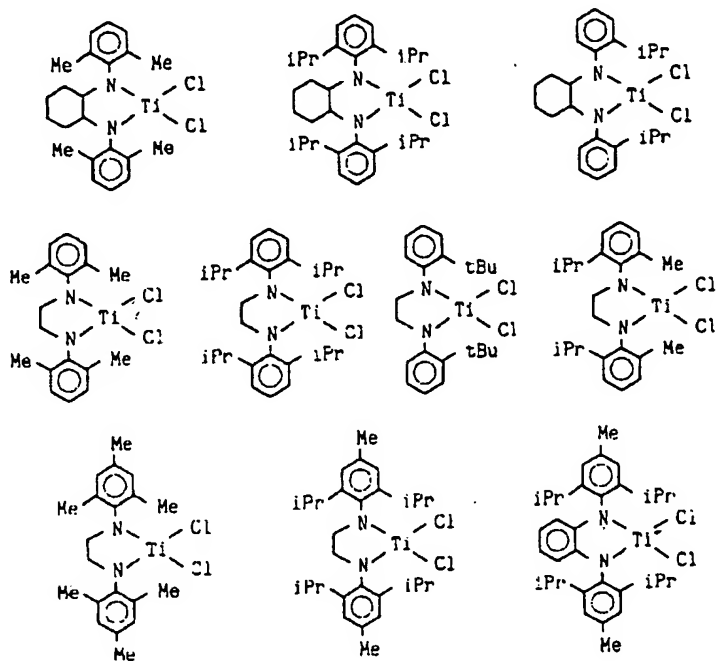
(0131)



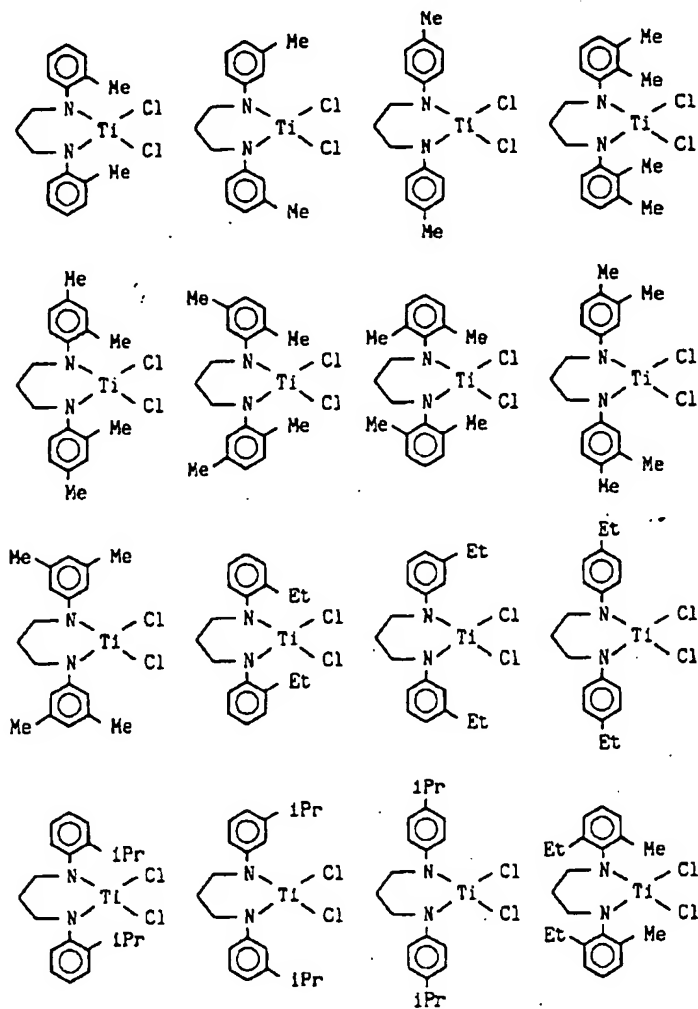
(0132)



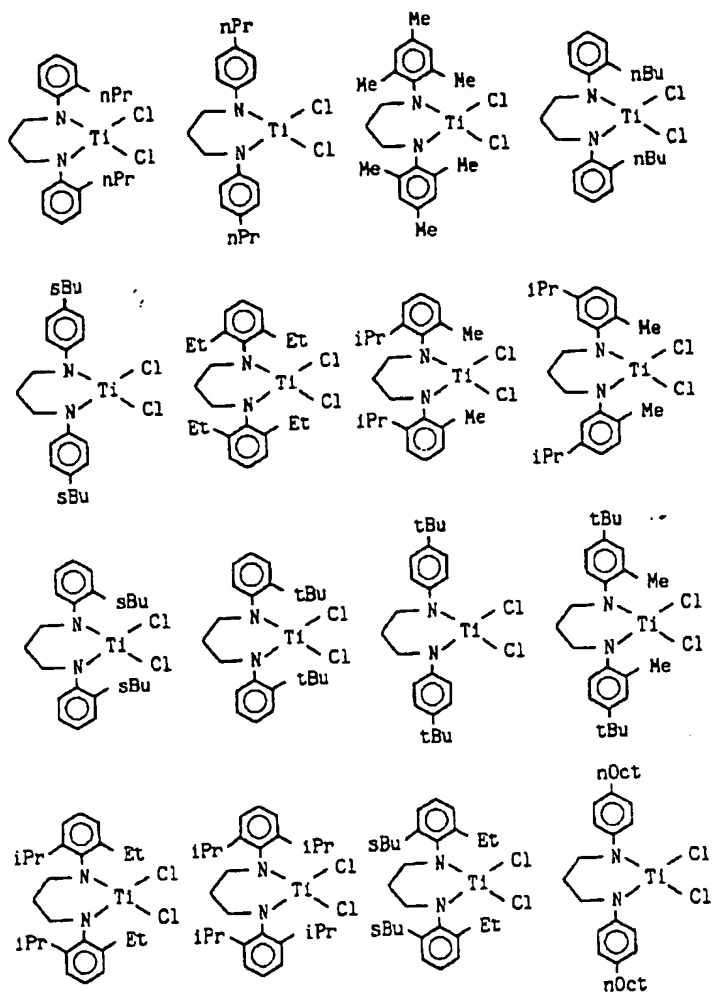
(0133)

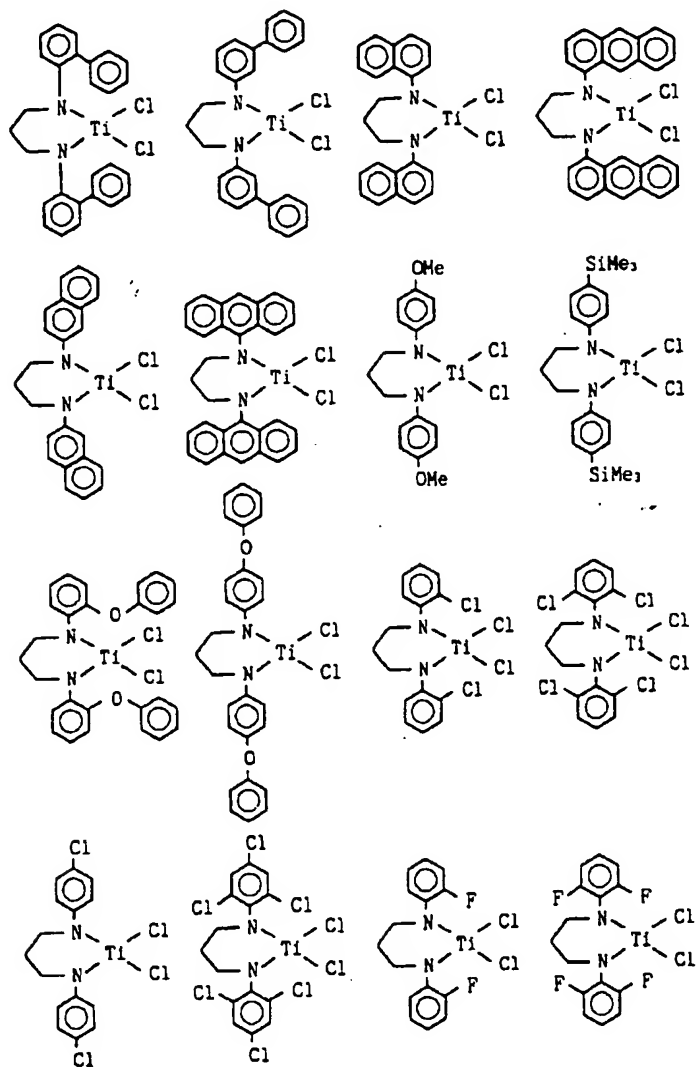


(0134)

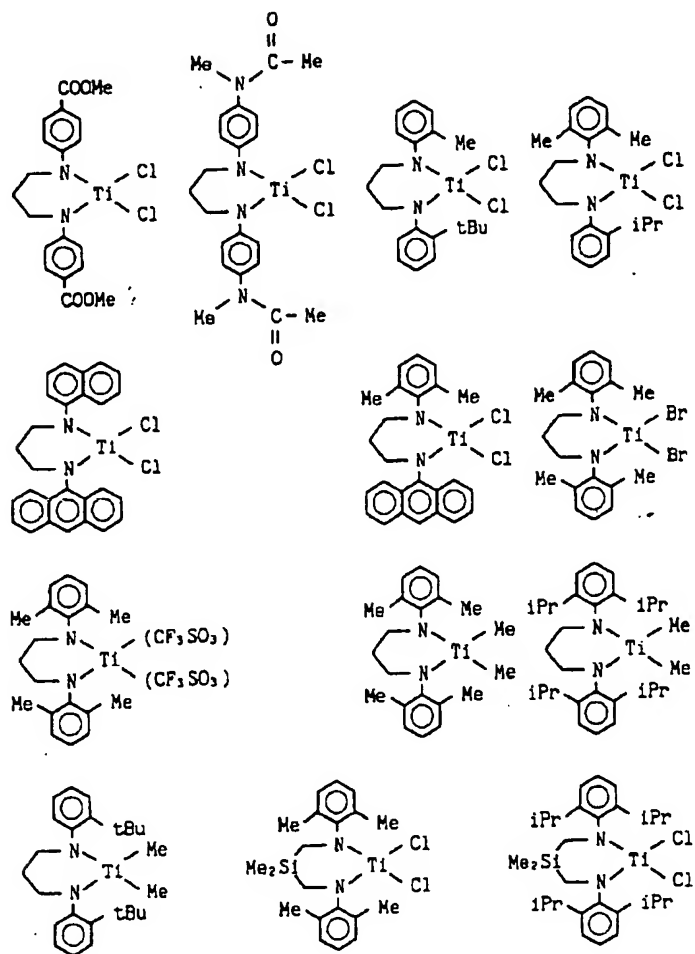


(0135)

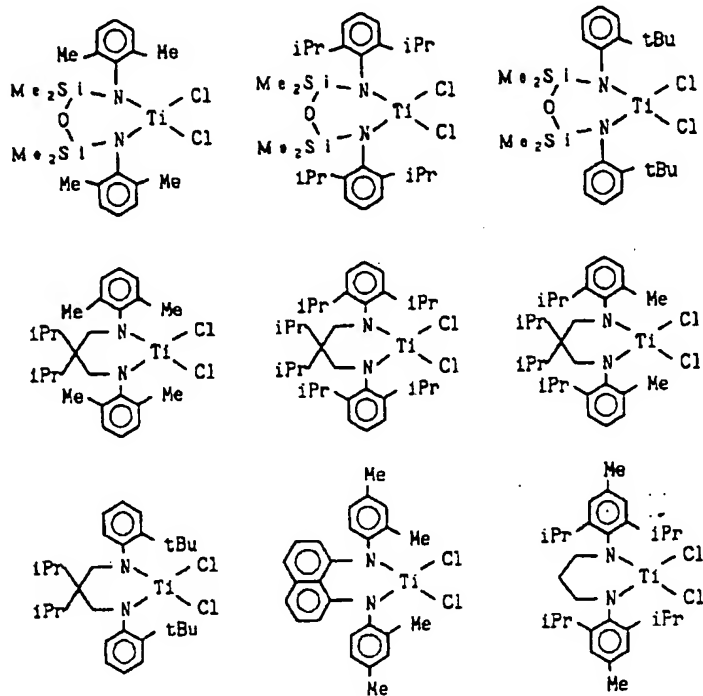




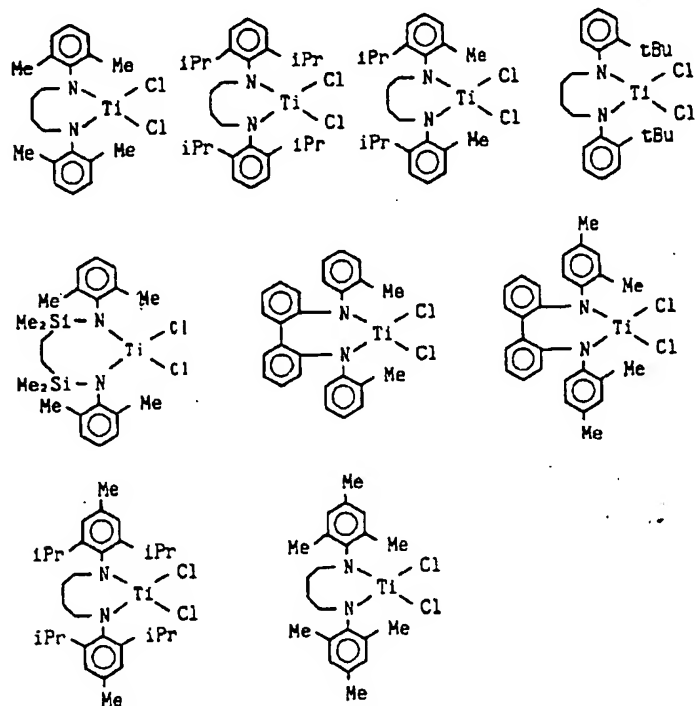
(0137)



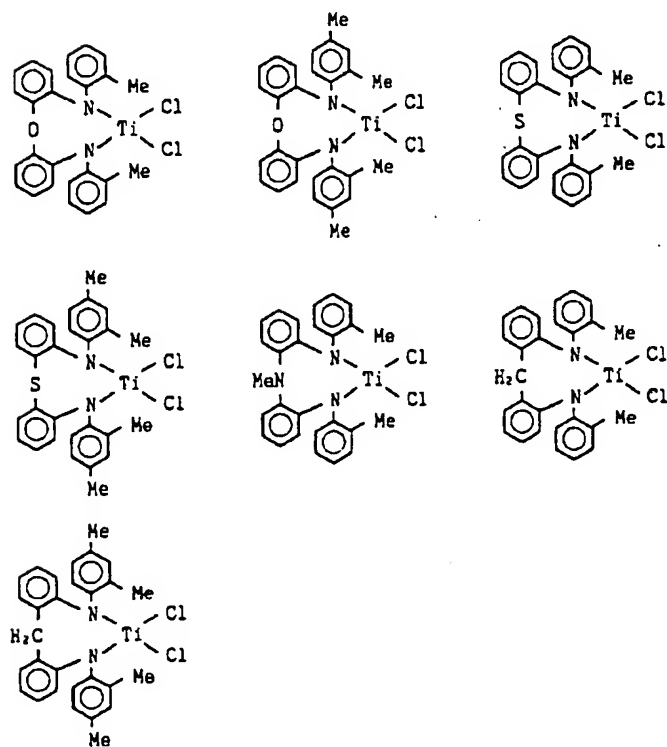
(0138)



(0139)



(0140)



(0141)

The following abbreviations are used in the preceding examples: Me for methyl, Et for ethyl, iPr for isopropyl, nPr for n-propyl, nBu for n-butyl, sBu for sec-butyl, t-Bu for tert-butyl, and nOct for n-octyl.

(0142)

This invention can also use transition metal amide compounds as afforded by replacing the titanium in the preceding compounds with zirconium or hafnium. Among the transition metal amide compounds under consideration, in preferred transition metal amide compounds M = titanium, A in the group bonded to the two nitrogen atoms is carbon or silicon, and n is 2 or 3.

(0143)

Among the transition metal amide compounds under consideration, in preferred transition metal amide compounds M = titanium, A in the group bonded to the two nitrogen atoms is carbon or silicon, and n is 2 or 3.²

(0144)

Among transition metal amide compounds with general formulas (I) and (I-1), transition metal amide compounds with general formula (I-1) are preferably used, and among these the use of transition metal amide compounds with general formula (I-2) is particularly preferred.

(0145)

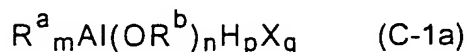
The preceding compounds can be used singly or in combinations of two or more.

(C-1) The organometal compounds

Organometal compounds from Groups 1 and 2 and 12 and 13 as specifically defined below can be used as the organometal compound (C-1) employed in the present invention.

(0146)

Organoaluminum compounds with the general formula



² Translator's Note. This sentence comprising section (0143) is in fact identical to the second sentence in section (0142) in the Japanese source document.

in which R^a and R^b are independently selected from C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl; X is a halogen atom; and $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$, and $m + n + p + q = 3$.

(0147)

The complex alkylates of aluminum and a Group 1 metal with the general formula



in which M^2 is Li, Na, or K and R^a is C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl.

(0148)

The dialkylates of a Group 2 or Group 12 metal with the general formula

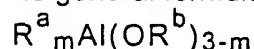


in which R^a and R^b are independently selected from C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl and M^3 is Mg, Zn, or Cd.

(0149)

The organoaluminum compounds encompassed by (C-1a) can be exemplified by the following compounds:

organoaluminum compounds with the general formula



in which R^a and R^b are independently selected from C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl and m is preferably a number satisfying $1.5 \leq m \leq 3$;

organoaluminum compounds with the general formula



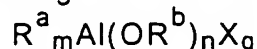
in which R^a is C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl, X is halogen, and m preferably satisfies $0 < m < 3$;

organoaluminum compounds with the general formula



in which R^a is C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl and m preferably satisfies $2 \leq m < 3$; and

organoaluminum compounds with the general formula



in which R^a and R^b are independently selected from C_1 to C_{15} and preferably C_1 to C_4 hydrocarbyl, X is a halogen atom, and $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq q < 3$, and $m + n + q = 3$.

(0150)

The aluminum compounds encompassed by (C-1a) can be more specifically exemplified by tri-n-alkylaluminums such as triethylaluminum and tri-n-butylaluminum;

tri-branched chain-alkylaluminums such as triisopropylaluminum, triisobutylaluminum, tri-sec-butylaluminum, tri-tert-butylaluminum, tri-2-methylbutylaluminum, tri-3-methylbutylaluminum, tri-2-methylpentylaluminum, tri-3-methylpentylaluminum, tri-4-methylpentylaluminum, tri-2-methylhexylaluminum, tri-3-methylhexylaluminum, and tri-2-ethylhexylaluminum;

tricycloalkylaluminums such as tricyclohexylaluminum;

triarylaluminums such as triphenylaluminum and tritolylaluminum;

dialkylaluminum hydrides such as diisobutylaluminum hydride;

trialkenylaluminums such as triisoprenylaluminum;

alkylaluminum alkoxides such as isobutylaluminum methoxide, isobutylaluminum ethoxide, and isobutylaluminum isopropoxide;

dialkylaluminum alkoxides such as diethylaluminum ethoxide and dibutylaluminum butoxide;

alkylaluminum sesquialkoxides such as ethylaluminum sesquiethoxide and butylaluminum sesquibutoxide;

partially alkoxyated alkylaluminums with the average compositional formula $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$;

alkylaluminum aryloxides such as diethylaluminum (2,6-di-t-butyl-4-methylphenoxide), ethylaluminum bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenoxide), diisobutylaluminum (2,6-di-t-butyl-4-methylphenoxide), and isobutylaluminum bis(2,6-di-t-butyl-4-methylphenoxide);

dialkylaluminum halides such as diethylaluminum chloride, dibutylaluminum chloride, and diethylaluminum bromide;

alkylaluminum sesquihalides such as ethylaluminum sesquichloride, butylaluminum sesquichloride, and ethylaluminum sesquibromide;

partially halogenated alkylaluminums such as alkylaluminum dihalides such as ethylaluminum dichloride, propylaluminum dichloride, and butylaluminum dibromide;

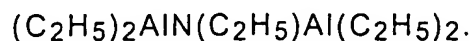
dialkylaluminum hydrides such as diethylaluminum hydride and dibutylaluminum hydride;

other partial hydrogenated alkylaluminums such as alkylaluminum dihydrides such as ethylaluminum dihydride and propylaluminum dihydride; and

partially alkoxyated and halogenated alkylaluminums such as ethylaluminum ethoxychloride, butylaluminum butoxychloride, and ethylaluminum ethoxybromide.

(0151)

Also usable are compounds that resemble (C-1a), for example, organoaluminum compounds as afforded by bonding two or more aluminum compounds to each other through the nitrogen atom. Compounds of this type can be specifically exemplified by



(0152)

Compounds encompassed by (C-1b) can be exemplified by $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$.

(0153)

In addition to the preceding, isoprenylaluminums with the following general formula can also be used as the organometal compound (C-1)



wherein x, y, and z are positive numbers and $z \geq 2x$.

(0154)

In addition to the preceding, the following can also be used as the organometal compound (C-1): methyllithium, ethyllithium, propyllithium, butyllithium, methylmagnesium bromide, methylmagnesium chloride, ethylmagnesium bromide, ethylmagnesium chloride, propylmagnesium bromide, propylmagnesium chloride, butylmagnesium bromide, butylmagnesium chloride, dimethylmagnesium, diethylmagnesium, dibutylmagnesium, and butylethylmagnesium.

(0155)

Compounds that will form the above-described organoaluminum compounds in the polymerization system can also be used, for example, the combination of aluminum halide and alkylmagnesium and the combination of aluminum halide and alkylmagnesium.

(0156)

Organoaluminum compounds are preferred among the preceding. The above-described organometal compound (C-1) may be a single compound or a combination of two or more compounds.

(0157)

(C-2) The organoaluminumoxy compounds

The organoaluminumoxy compound (C-2) used by the present invention may be an aluminoxane as known in the art or a benzene-insoluble organoaluminumoxy compound as exemplified in Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Number Hei 2-78687 (78,687/1990).

(0158)

The above-referenced aluminoxanes as known in the art can be synthesized, for example, by the following methods and will generally be obtained as a solution in hydrocarbon solvent.

- (1) Reaction of an organoaluminum compound with water of adsorption or crystallization by the addition of an organoaluminum compound, e.g., trialkylaluminum, to a suspension in hydrocarbon medium of a compound containing water of adsorption or a salt containing water of crystallization, for example, magnesium chloride hydrate, copper sulfate hydrate, aluminum sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate, and cerous chloride hydrate.
- (2) The direct action of water, ice, or water vapor on an organoaluminum compound, e.g., trialkylaluminum, in a medium such as benzene, toluene, ethyl ether, or tetrahydrofuran.
- (3) The reaction of an organotin oxide, e.g., dimethyltin oxide or dibutyltin oxide, with an organoaluminum compound, e.g., trialkylaluminum, in a medium such as decane, benzene, or toluene.

(0159)

This aluminoxane may contain small amounts of organometal component. In addition, after the solvent or unreacted organoaluminum compound has been distilled from the above-described aluminoxane solutions, the aluminoxane may be redissolved in solvent or suspended in a poor solvent for the aluminoxane.

(0160)

The organoaluminum compounds used in aluminoxane synthesis can be specifically exemplified by the same organoaluminum compounds provided above as examples of the

organoaluminum compounds encompassed by (C-1).

(0161)

Trialkylaluminums and tricycloalkylaluminums are preferred among the preceding, with trimethylaluminum being particularly preferred. The subject organoaluminum compound may be a single compound or a combination of two or more compounds.

(0162)

The solvent used in aluminoxane synthesis can be exemplified by hydrocarbon solvents, for example, aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, cumene, and cymene; aliphatic hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane, hexadecane, and octadecane; alicyclic hydrocarbons such as cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane, and methylcyclopentane; petroleum distillates such as gasoline, kerosene, and light oil; and the halogenated derivatives, and particularly the chlorinated derivatives and brominated derivatives, of the above-listed aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, and alicyclic hydrocarbons. Ethers such as ethyl ether and tetrahydrofuran can also be used. Aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons are particularly preferred among the solvents listed above.

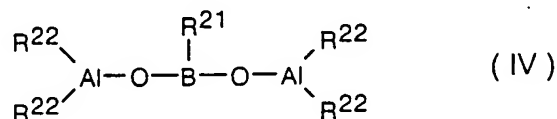
(0163)

The benzene-insoluble organoaluminumoxy compounds used in the present invention should be either insoluble or sparingly soluble in benzene, i.e., the Al component dissolving in 60°C benzene should generally be $\leq 10\%$ and is preferably $\leq 5\%$ and particularly preferably is $\leq 2\%$, in each case as Al atoms.

(0164)

The organoaluminumoxy compound used by the present invention can also be a boron-containing organoaluminumoxy compound as defined by general formula (IV)

(0165)



(0166)

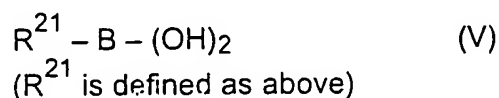
wherein:

R^{21} represents C_1 to C_{10} hydrocarbyl and

each R^{22} is independently selected from the hydrogen atom, halogen atoms, and C_1 to C_{10} hydrocarbyl.

(0167)

This boron-containing organoaluminumoxy compound (IV) can be synthesized by reacting an organoaluminum compound and an alkylboronic acid with general formula (V)



for 1 minute to 24 hours at -80°C to room temperature in an inert solvent under an inert gas blanket.

(0168)

The alkylboronic acid (V) can be specifically exemplified by methylboronic acid, ethylboronic acid, isopropylboronic acid, n-propylboronic acid, n-butylboronic acid, isobutylboronic acid, n-hexylboronic acid, cyclohexylboronic acid, phenylboronic acid, 3,5-difluoro[phenyl]boronic acid, pentafluorophenylboronic acid, and 3,5-bis(trifluoromethyl)phenylboronic acid. Preferred among the foregoing are methylboronic acid, n-butylboronic acid, isobutylboronic acid, 3,5-difluorophenylboronic acid, and pentafluorophenylboronic acid. These can be used singly or in combinations of two or more selections.

(0169)

The organoaluminum compound reacted with the alkylboronic acid can be specifically exemplified by the same organoaluminum compounds provided above as examples of the organoaluminum compounds encompassed by (C-1).

(0170)

Preferred among the foregoing organoaluminum compounds are trialkylaluminums and tricycloalkylaluminums with trimethylaluminum, triethylaluminum, and triisobutylaluminum being particularly preferred. These can be used singly or in combinations of two or more selections.

(0171)

The organoaluminumoxy compound (C-2) under consideration can itself be used singly or in combinations of two or more selections.

(C-3) Compounds capable of reacting with the transition metal compound or transition metal amide compound to form an ion pair

The compound (C-3) used in this invention that is capable of reacting with the transition metal compound (A) or transition metal amide compound (B) to form an ion pair (compound (C-3) is referred to below as an ionizing ionic compound) can be exemplified by the Lewis acids, ionic compounds, borane compounds, and carborane compounds that are disclosed, for example, in Japanese Patent Application (PCT) Numbers Hei 1-501950 (501,950/1989) and Hei 1-502036 (502,036/1989); Japanese Laid Open (Unexamined or Kokai or A) Patent Application Numbers Hei 3-179005 (179,005/1991), Hei 3-179006 (179,006/1991), Hei 3-207703 (207,703/1991), and Hei 3-207704 (207,704/1991); and United States Patent 5,321,106.

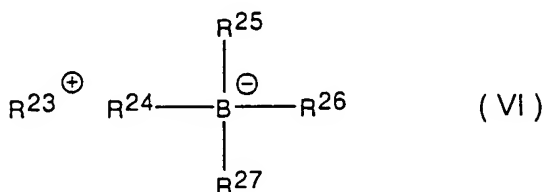
(0172)

The Lewis acids can be specifically exemplified by BR_3 compounds in which R = fluorine or the phenyl group wherein the latter may be substituted by the fluorine atom, methyl group, or trifluoromethyl group. These BR_3 compounds can be specifically exemplified by trifluoroboron, triphenylboron, tris(4-fluorophenyl)boron, tris(3,5-difluorophenyl)boron, tris(4-fluoromethylphenyl)boron, tris(pentafluorophenyl)boron, tris(p-tolyl)boron, tris(o-tolyl)boron, and tris(3,5-dimethylphenyl)boron.

(0173)

The ionic compounds can be exemplified by compounds with the following general formula (VI).

(0174)



(0175)

R^{23} in the preceding formula can be, for example, H^+ , carbonium cations, oxonium cations, ammonium cations, phosphonium cations, the cycloheptyltrienyl cation, and transition metal-containing ferrocenium cations.

(0176)

R^{24} to R^{27} can be independently selected from organic groups and are preferably selected from aryl and substituted aryl groups. The aforementioned carbonium cations can be specifically exemplified by trisubstituted carbonium cations such as the triphenylcarbonium cation, the tri(methylphenyl)carbonium cation, and the tri(dimethylphenyl)carbonium cation.

(0177)

The aforementioned ammonium cations can be specifically exemplified by trialkylammonium cations such as the trimethylammonium cation, the triethylammonium cation, the tripropylammonium cation, the tributylammonium cation, and the tri(n-butyl)ammonium cation; by N,N-dialkylanilinium cations such as the N,N-dimethylanilinium cation, the N,N-diethylanilinium cation, and the N,N-2,4,6-pentamethylanilinium cation; and by dialkylammonium cations such as the di(isopropyl)ammonium cation and the dicyclohexylammonium cation.

(0178)

The aforementioned phosphonium cations can be specifically exemplified by triarylphosphonium cations such as the triphenylphosphonium cation, the tri(methylphenyl)phosphonium cation, and the tri(dimethylphenyl)phosphonium cation.

(0179)

Carbonium cations and ammonium cations are preferred for R^{23} , while the triphenylcarbonium cation, N,N-dimethylanilinium cation, and N,N-diethylanilinium cation are specifically preferred.

(0180)

Also usable as the ionic compound are trialkyl-substituted ammonium salts, N,N-dialkylanilinium salts, dialkylammonium salts, and triarylphosphonium salts.

(0181)

The trialkyl-substituted ammonium salts can be specifically exemplified by
triethylammonium tetra(phenyl)boron,
tripropylammonium tetra(phenyl)boron,

tri(n-butyl)ammonium tetra(phenyl)boron,
 trimethylammonium tetra(p-tolyl)boron,
 trimethylammonium tetra(o-tolyl)boron,
 tri(n-butyl)butylammonium tetra(pentafluorophenyl)boron,
 tripropylammonium tetra(o,p-dimethylphenyl)boron,
 tri(n-butyl)ammonium tetra(m,m-dimethylphenyl)boron,
 tri(n-butyl)ammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)boron,
 tri(n-butyl)ammonium tetra(3,5-ditrifluoromethylphenyl)boron, and
 tri(n-butyl)ammonium tetra(o-tolyl)boron.

(0182)

The N,N-dialkylanilinium salts can be specifically exemplified by

N,N-dimethylanilinium tetra(phenyl)boron,
 N,N-diethylanilinium tetra(phenyl)boron, and
 N,N-2,4,6-pentamethylanilinium tetra(phenyl)boron.

(0183)

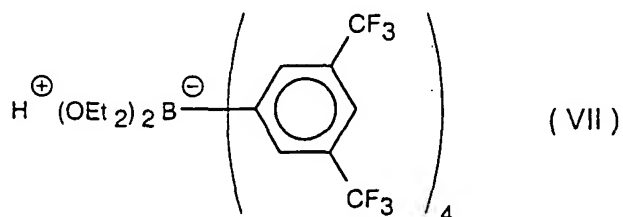
The dialkylammonium salts can be specifically exemplified by

di(1-propyl)ammonium tetra(pentafluorophenyl)boron and
 dicyclohexylammonium tetra(phenyl)boron.

(0184)

The ionic compounds can also be exemplified by triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, ferrocenium tetra(pentafluorophenyl)borate, triphenylcarbenium pentaphenylcyclopentadienyl complex, N,N-diethylanilinium pentaphenylcyclopentadienyl complex, and boron compounds with the following formulas (VII) and (VIII).

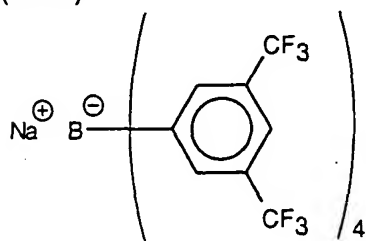
(0185)



(0186)

(Et = ethyl in the preceding formula)

(0187)



(VIII)

(0188)

The borane compounds can be specifically exemplified by decaborane (14);

anion salts such as

bis[tri(n-butyl)ammonium] nonaborate,
 bis[tri(n-butyl)ammonium] decaborate,
 bis[tri(n-butyl)ammonium] undecaborate,
 bis[tri(n-butyl)ammonium] dodecaborate,
 bis[tri(n-butyl)ammonium] decachlorododecaborate, and
 bis[tri(n-butyl)ammonium] dodecachlorododecaborate; and

salts of metal borane anions such as

tri(n-butyl)ammonium bis(dodecahydridododecaborate)cobaltate (III) and
 bis[tri(n-butyl)ammonium] bis(dodecahydridododecaborate)nickelate (III).

(0189)

The carborane compounds can be specifically exemplified by

4-carbanonaborane (14),
 1,3-dicarbanonaborane (13),
 6,9-dicarbadeccaborane (14),
 dodecahydrido-1-phenyl-1,3-dicarbanonaborane,
 dodecahydrido-1-methyl-1,3-dicarbanonaborane,
 undeca-hydrido-1,3-dimethyl-1,3-dicarbanonaborane,
 7,8-dicarbaundecaborane (13),
 2,7-dicarbaundecaborane (13),
 undeca-hydrido-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaborane, and
 dodecahydrido-11-methyl-2,7-dicarbaundecaborane;

anion salts such as

tri(n-butyl)ammonium 1-carbadecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium 1-carbaundecaborate,

tri(n-butyl)ammonium 1-carbadodecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium 1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium bromo-1-carbadodecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium 6-carbadecaborate (14),
 tri(n-butyl)ammonium 6-carbadecaborate (12),
 tri(n-butyl)ammonium 7-carbaundecaborate (13),
 tri(n-butyl)ammonium 7,8-dicarbaundecaborate (12),
 tri(n-butyl)ammonium 2,9-dicarbaundecaborate (12),
 tri(n-butyl)ammonium dodecahydrido-8-methyl-7,9-dicarbaundecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium undecahydrido-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium undecahydrido-8-butyl-7,9-dicarbaundecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium undecahydrido-8-allyl-7,9-dicarbaundecaborate,
 tri(n-butyl)ammonium undecahydrido-9-trimethylsilyl-7,8-dicarbaundecaborate, and
 tri(n-butyl)ammonium undecahydrido-4,6-dibromo-7-carbaundecaborate; and
 the salts of metal carborane anions such as
 tri(n-butyl)ammonium bis(nonahydrido-1,3-dicarbazona-
 borate)cobaltate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(undecahydrido-7,8-dicarbaundeca-
 borate)ferrate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(undecahydrido-7,8-dicarbaundeca-
 borate)cobaltate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(undecahydrido-7,8-dicarbaundeca-
 borate)nickelate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(undecahydrido-7,8-dicarbaundeca-
 borate)cuprate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(undecahydrido-7,8-dicarbaundeca-
 borate)aurate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(nonahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundeca-
 borate)ferrate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(nonahydrido-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundeca-
 borate)chromate (III),
 tri(n-butyl)ammonium bis(tribromooctahydrido-7,8-dicarbaundeca-
 borate)cobaltate (III),
 tris[tri(n-butyl)ammonium] bis(undecahydrido-7-carbaundecaborate)chromate (III),
 bis[tri(n-butyl)ammonium] bis(undecahydrido-7-carbaundeca-
 borate)manganate (IV),

bis[tri(n-butyl)ammonium] bis(undecahydrido-7-carbaundecaborate)cobaltate (III), and
bis[tri(n-butyl)ammonium] bis(undecahydrido-7-carbaundecaborate)nickelate (IV).

(0190)

These ionizing ionic compounds (C-3) may be used singly or in combinations of two or more. The olefin polymerization catalyst according to the present invention may also employ a microparticulate carrier (D) as described below on an optional basis in addition to the above-described (A) Group 4 transition metal compound, (B) transition metal amide compound, and (C) at least 1 compound selected from (C-1) organometal compounds, (C-2) organoaluminumoxy compounds, and (C-3) ionizing ionic compounds.

(0191)

(D) Microparticulate carriers

The microparticulate carrier (D) used on an optional basis by the present invention may be an inorganic or organic compound. Granular or microparticulate solids with a size of 10 to 300 μm and preferably 20 to 200 μm can be used for component (D). Porous oxides are preferred for the inorganic compounds and may be specifically exemplified by SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , and ThO_2 and by mixtures of the preceding such as $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$. Preferred among the preceding are microparticulate carriers whose main component is at least 1 component selected from the group consisting of SiO_2 and Al_2O_3 .

(0192)

The subject inorganic compound may also contain small amounts of a carbonate, sulfate, nitrate, or oxide component such as Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2O , K_2O , or Li_2O .

(0193)

While the properties of the microparticulate carrier (D) will vary as a function of its constituents and method of production, carriers preferred for use in the present invention desirably have a specific surface area of 50 to 1,000 m^2/g and preferably 100 to 700 m^2/g and desirably have a pore volume of 0.3 to 2.5 cm^3/g . As necessary, the subject carrier can be used after calcining at 100 to 1,000°C and preferably 150 to 700°C.

(0194)

Granular and microparticulate solid organic compounds with a particle size of 10 to 300 μm can also be used for the microparticulate carrier (D) employed by the present invention. These organic compounds can be exemplified by polymers and copolymers synthesized mainly from C_2 to C_{14} α -olefin, e.g., ethylene, propylene, 1-butene, and 4-methylpent-1-ene, and by polymers and copolymers synthesized mainly from vinylcyclohexane or styrene.

(0195)

In sum, then, the olefin polymerization catalyst according to the present invention comprises the above-described (A) Group 4 transition metal compound; (B) transition metal amide compound; (C) at least 1 compound selected from (C-1) organometal compounds, (C-2) organoaluminumoxy compounds, and (C-3) ionized ionic compounds; and optionally a microparticulate carrier (D).

(0196)

There are no restrictions on the method for using each component or on their order of addition in the execution of polymerization, but the following procedures can be provided as examples:

- (1) addition to the polymerization reactor in any sequence of components (A), (B), and (C);
- (2) addition to the polymerization reactor in any sequence of components (B) and (C) and a catalyst component comprising component (A) carried on support (D);
- (3) addition to the polymerization reactor in any sequence of components (A) and (C) and a catalyst component comprising component (B) carried on support (D);
- (4) addition to the polymerization reactor in any sequence of components (A) and (B) and a catalyst component comprising component (C) carried on support (D);
- (5) addition to the polymerization reactor in any sequence of component (C) and a catalyst component comprising components (A) and (B) carried on support (D);
- (6) addition to the polymerization reactor in any sequence of component (C), a catalyst component comprising component (A) carried on support (D), and a catalyst component comprising component (B) carried on support (D);

- (7) addition to the polymerization reactor in any sequence of component (B) and a catalyst component comprising components (A) and (C) carried on support (D);
- (8) addition to the polymerization reactor in any sequence of component (A) and a catalyst component comprising components (B) and (C) carried on support (D); and
- (9) addition to the polymerization reactor of a catalyst component comprising components (A), (B), and (C) carried on support (D).

(0197)

It is also possible in each of the above-listed methods (1)-(8) to carry out preliminary contact between or among two or more of the individual catalyst components. In each of methods (4), (7), (8), and (9) which use a supported component (C), unsupported component (C) — which may be the same as or different from the supported component (C) — may be added on an optional basis in any sequence.

(0198)

The aforementioned solid catalyst component comprising components (A) and (C) supported on component (D), solid catalyst component comprising components (B) and (C) supported on component (D), and solid catalyst component comprising components (A), (B), and (C) supported on component (D) can be prepolymerized with olefin. Catalyst component(s) can also be supported on a prepolymerized solid catalyst component.

(0199)

The olefin polymerization method according to the present invention produces olefin polymer by the polymerization or copolymerization of olefin in the presence of the olefin polymerization catalyst described hereinabove.

(0200)

Polymerization can be executed according to the present invention by a gas-phase polymerization method or by a liquid-phase polymerization method such as solution polymerization or suspension polymerization. The inert hydrocarbon medium used in liquid-phase polymerization methods can be specifically exemplified by aliphatic hydrocarbons such as propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane, and kerosene; alicyclic hydrocarbons such as cyclopentane, cyclohexane, and methylcyclopentane; aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene; halogenated hydrocarbons such as

ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane; and mixtures of the preceding. The olefin itself can also be used as the solvent. Preferred among the aforementioned inert hydrocarbon media are aliphatic hydrocarbons and alicyclic hydrocarbons. Also preferred for use as the solvent are the α -olefin, alicyclic vinyl compound, and cyclic olefin actually used for polymerization.

(0201)

Olefin polymerization using the above-described olefin polymerization catalyst will in general use from 10^{-8} to 10^{-3} mol and preferably will use from 10^{-7} to 10^{-4} mol component (A) per 1 liter of reaction volume and will in general use from 10^{-8} to 10^{-2} mol and preferably will use from 10^{-7} to 10^{-3} mol component (B) per 1 liter of reaction volume. In addition, component (B) will be used in an amount that provides a molar ratio $[(B)/(A)]$ between component (B) and component (A) in general from 0.02 to 100 and preferably from 0.05 to 50.

(0202)

Component (C-1) is used in an amount that provides a molar ratio $[(C-1)/M]$ between component (C-1) and the total amount of transition metal atoms (M) in components (A) and (B) in general from 0.01 to 5,000 and preferably from 0.05 to 2,000.

(0203)

Component (C-2) is used in an amount that provides a molar ratio $[(C-2)/M]$ between the aluminum atoms in component (C-2) and the total amount of transition metal atoms (M) in components (A) and (B) in general from 10 to 5,000 and preferably from 20 to 2,000.

(0204)

Component (C-3) is used in an amount that provides a molar ratio $[(C-3)/M]$ between component (C-3) and the total amount of transition metal atoms (M) in components (A) and (B) in general from 1 to 10 and preferably from 1 to 5.

(0205)

The olefin polymerization temperature using the above-described olefin polymerization catalyst can generally be -50 to 200°C and preferably is 0 to 170°C . The polymerization pressure will generally be from atmospheric pressure to 100 kg/cm^2 and is preferably from atmospheric pressure to 50 kg/cm^2 . The polymerization reaction can be run by batch, semicontinuous, or continuous methods. The polymerization can also be divided into 2 or more stages with different reaction conditions.

(0206)

The molecular weight of the olefin polymer product can be controlled by the addition of hydrogen to the polymerization system or by varying the polymerization temperature. Olefin that can be polymerized using the olefin polymerization catalyst as described above can be exemplified by C₂ to C₂₀ α -olefin such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-hexene, 4,4-dimethyl-1-pentene, 4-ethyl-1-hexene, 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, and 1-eicosene; aromatic vinyl compounds such as styrene, the dimethylstyrenes, allylbenzene, the allyltoluenes, the vinylnaphthalenes, and the allylnaphthalenes; alicyclic vinyl compounds such as vinylcyclohexane, vinylcyclopentane, vinylcycloheptane, and allylnorbornane; cyclic olefins such as cyclopentene, cycloheptene, norbornene, 5-methyl-2-norbornene, tetracyclododecene, and 2-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene; C₄ to C₂₀ chain polyenes such as 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 1,4-hexadiene, and 1,5,9-decatriene; and cyclic polyenes such as 5-ethylidenenorbornene and dicyclopentadiene.

(0207)

These olefins can be used singly or in combinations of two or more.

(0208)

Advantageous Effects of the Invention

The olefin polymerization catalyst according to the present invention exhibits a high polymerization activity and can produce olefin (co)polymer that has a broad molecular weight distribution and that, in the event of the copolymerization of two or more olefins, has a narrow composition distribution.

(0209)

The inventive olefin polymerization method can produce olefin polymer that has a broad molecular weight distribution and that, in the event of the copolymerization of two or more olefins, has a narrow composition distribution and achieves these results while exhibiting a high polymerization activity. The olefin (co)polymer produced by the inventive method exhibits an excellent moldability due to its broad molecular weight distribution.

(0210)

Examples

This invention is more specifically described hereinbelow through illustrative examples, but is not limited to these examples.

(0211)

The limiting viscosity ($[\eta]$) was measured in the illustrative examples in decalin at 135°C. The molecular weight distribution (Mw/Mn) was measured by gel permeation chromatography (GPC) at 140°C using o-dichlorobenzene as solvent.

(0212)

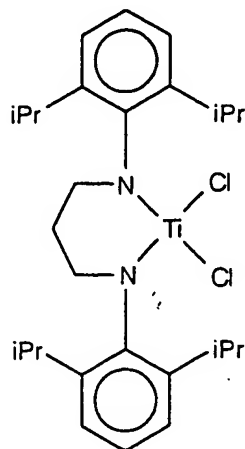
Example 1

5 mL toluene was introduced into a 20-mL glass container that had been thoroughly purged with nitrogen followed by the addition thereto of 0.1 mmol (as aluminum atoms) methylaluminoxane, 0.1 micromol bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, and 0.1 micromol titanium compound (B-1) with formula (a) given below. Stirring for 5 minutes gave a pre-contact catalyst (P-1).

(0213)

Separately from the above, 350 mL cyclohexane and then 150 mL 1-octene were introduced into a 1-liter stainless steel autoclave that had been thoroughly purged with nitrogen. 0.5 mmol triisobutylaluminum was then added and the temperature of the system was raised to 60°C. Polymerization was thereafter begun by injecting the entire quantity of the aforementioned pre-contact catalyst (P-1) using pressurized ethylene. Polymerization was carried out for 15 minutes at 70°C and a total pressure of 8 kg/cm²-G while continuously introducing ethylene. Polymerization was then stopped by the pressure injection of a small amount of methanol. The polymerization reaction solution was added to a large excess of methanol-hydrochloric acid solution to obtain a polymer, which was dried for 12 hours under reduced pressure at 130°C. This resulted in the recovery of 7.6 g of a polymer that gave the following values: $[\eta]$ = 3.97 dL/g and Mw/Mn = 5.2.

(0214)



(a)

(0215)

Comparative Example 1

Polymerization was carried out as in Example 1, but in this case without the use of the bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride. This resulted in the recovery of 3.6 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 0.95$ dL/g and $M_w/M_n = 2.0$.

(0216)

Comparative Example 2

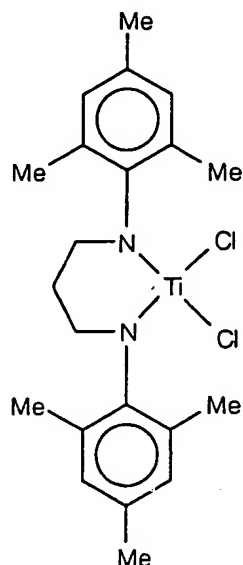
Polymerization was carried out as in Example 1, but in this case without using the titanium compound (B-1) and with the introduction of 50 mL hydrogen. This resulted in the recovery of 4.2 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 2.93$ dL/g and $M_w/M_n = 2.9$.

(0217)

Example 2

Polymerization was carried out as in Example 1, but in this case using 0.1 micromol titanium compound (B-2) with formula (b) given below in place of the titanium compound (B-1). This resulted in the recovery of 7.5 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 3.90$ dL/g and $M_w/M_n = 5.3$.

(0218)



(b)

(0219)

Comparative Example 3

Polymerization was carried out as in Example 1, but in this case omitting the bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconium dichloride and using 0.1 micromol of the titanium compound (B-2) with the aforementioned formula (b) in place of the titanium compound (B-1). This resulted in the recovery of 3.4 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 0.84$ dL/g and $M_w/M_n = 2.0$.

(0220)

Example 3

5 mL toluene was introduced into a 20-mL glass container that had been thoroughly purged with nitrogen followed by the addition thereto of 0.5 mmol (as aluminum atoms) methylaluminoxane, 0.4 micromol bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)hafnium dichloride, and 2 micromol bis[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium dichloride $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{ZrCl}_2$. Stirring for 5 minutes gave a pre-contact catalyst (P-3).

(0221)

Separately from the above, 350 mL cyclohexane and then 150 mL 1-octene were introduced into a 1-liter stainless steel autoclave that had been thoroughly purged with nitrogen. 0.5 mmol

triisobutylaluminum was then added and the temperature of the system was raised to 60°C. Polymerization was thereafter begun by injecting the entire quantity of the aforementioned pre-contact catalyst (P-3) using pressurized ethylene. Polymerization was carried out for 15 minutes at 70°C and a total pressure of 8 kg/cm²-G while continuously introducing ethylene. Polymerization was then stopped by the pressure injection of a small amount of methanol. The polymerization reaction solution was added to a large excess of methanol-hydrochloric acid solution to obtain a polymer, which was dried for 12 hours under reduced pressure at 130°C. This resulted in the recovery of 6.7 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 4.71$ dL/g and $M_w/M_n = 4.9$.

(0222)

Comparative Example 4

Polymerization was carried out as in Example 3, but in this case without the use of the bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)hafnium dichloride. This resulted in the recovery of 3.6 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 2.37$ dL/g and $M_w/M_n = 1.9$.

(0223)

Comparative Example 5

Polymerization was carried out as in Example 3, but in this case without using the bis[bis(trimethylsilyl)amido]zirconium dichloride and with the introduction of 80 mL hydrogen. This resulted in the recovery of 3.3 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 2.88$ dL/g and $M_w/M_n = 3.0$.

(0224)

Example 4

5 mL toluene was introduced into a 20-mL glass container that had been thoroughly purged with nitrogen followed by the addition thereof of 0.5 micromol triisobutylaluminum, 0.4 micromol bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)hafnium dichloride, 0.1 micromol of the titanium compound (B-2) with the aforementioned formula (b), and 1 micromol triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate in the given sequence. Stirring for 5 minutes gave a pre-contact catalyst (P-4).

(0225)

Separately from the above, 350 mL cyclohexane and then 150 mL 1-octene were introduced into a 1-liter stainless steel autoclave that had been thoroughly purged with nitrogen. 0.5 mmol triisobutylaluminum was then added and the temperature of the system was raised to 60°C. Polymerization was thereafter begun by injecting the entire quantity of the aforementioned pre-contact catalyst (P-4) using pressurized ethylene. Polymerization was carried out for 15 minutes at 70°C and a total pressure of 8 kg/cm²-G while continuously introducing ethylene. Polymerization was then stopped by the pressure injection of a small amount of methanol. The polymerization reaction solution was added to a large excess of methanol-hydrochloric acid solution to obtain a polymer, which was dried for 12 hours under reduced pressure at 130°C. This resulted in the recovery of 7.3 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 4.62 \text{ dL/g}$ and $M_w/M_n = 5.4$.

(0226)

Comparative Example 6

Polymerization was carried out as in Example 4, but in this case without the use of the bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)hafnium dichloride. This resulted in the recovery of 3.7 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 1.29 \text{ dL/g}$ and $M_w/M_n = 2.1$.

(0227)

Comparative Example 7

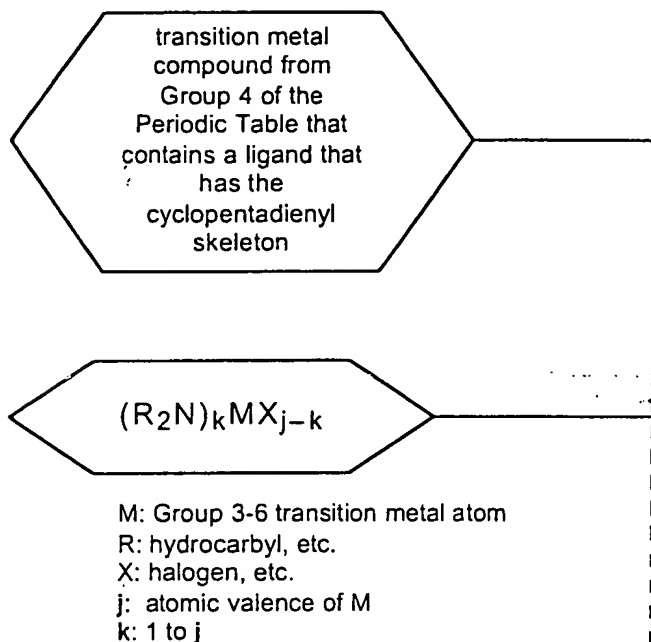
Polymerization was carried out as in Example 4, but in this case without using the titanium compound (B-2) and with the introduction of 80 mL hydrogen. This resulted in the recovery of 3.6 g of a polymer that gave the following values: $[\eta] = 3.04 \text{ dL/g}$ and $M_w/M_n = 3.1$.

Brief Description of the Drawings

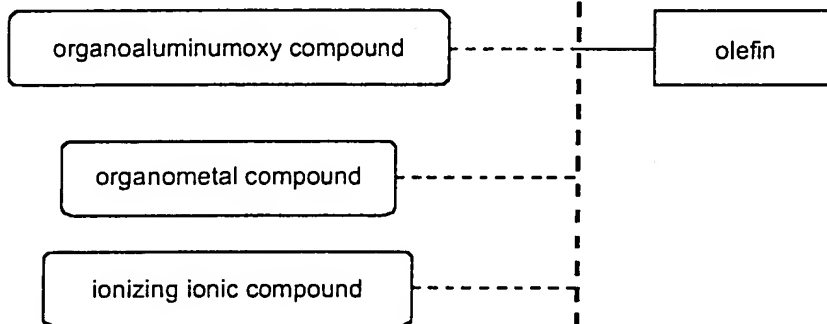
Figure 1 is a descriptive drawing that illustrates the process for preparing the olefin polymerization catalyst of the present invention.

Figure 1.

(A) Transition metal component



(B) Organometal component



(C) Third component

(microparticulate carrier)

CC

WEST

Generate Collection

Print

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

☐ 1. Document ID: JP 10330412 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Dec 15, 1998

PUB-NO: JP410330412A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10330412 A

TITLE: CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND POLYMERIZATION OF THE SAME

PUBN-DATE: December 15, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUGIMURA, KENJI

SAITO, JUNJI

FUJITA, TERUNORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI CHEM INC

APPL-NO: JP09137250

APPL-DATE: May 27, 1997

INT-CL (IPC): C08 F 4/642; C08 F 10/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst having excellent polymerization activity and useful for producing an olefin polymer having wide molecular weight distribution and excellent moldability by making the catalyst contain a specific transition metal compound, a transition metal amide compound and an organic metal compound, etc.

SOLUTION: This catalyst contains (A) a group IV transition metal compound containing a ligand having cyclopentadienyl skeleton, (B) a transition metal amide compound of the formula: $[(R_3Si)_2N]kMKj-k$ {M is a group III to VI transition metal; (j) is a valence number of M; (k) is an integer of 1 to (j); R is a hydrocarbon, etc.; X is a halogen, etc.} or formula I {R' and R'' are each a hydrocarbon, etc.; A is a group 13 to group 16 atom in the periodic table; E is a group containing C, H, etc.; (m) is 0-2; (n) is 1-5; (p) is 0-4} and (C) at least one kind selected from (C1) an organic metal compound, (C2) an organic aluminumoxy compound and (C3) a compound forming an ion pair with the component A or the component B, in an amount of 10^{-7} to 10^{-4} mol of the component A per 1 L of the reaction volume and a molar ratio of (the component B/the component A) of 0.05-50.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KWC
Draw Desc	Image										

☐ 2. Document ID: JP 10330412 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Dec 15, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1999-101085
DERWENT-WEEK: 199914
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for olefin polymerisation - comprises a cyclopentadienyl complex, transition metal amide and at least one organic metal compound, aluminium-oxy compound or reactive compound

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

MITC

PRIORITY-DATA: 1997JP-0137250 (May 27, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 10330412 A</u>	December 15, 1998		036	C08F004/642

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP10330412A	May 27, 1997	1997JP-0137250	

INT-CL (IPC): C08 F 4/642; C08 F 10/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP10330412A

BASIC-ABSTRACT:

A catalyst for olefin polymerisation comprises: (A) a periodic table Gp.4 transition metal cpd. having a cyclopentadienyl nucleus-containing ligand; (B) a transition metal amide compound of formula (B1) or (B2); (C) at least one of (C1) an organic metal compound; (C2) an organic aluminoxy compound; and (C3) a compound reactive with (A) or (B) to form an ion pair.

[(R3Si)2N]kMXj-k (B1)

In (B1): M= a periodic table Gp.3 transition metal atom; j = valence of M; k = 1 to j; R= (halo)hydrocarbyl, or two Rs may connect to form a ring; X= H, halogen, 1-20C (halo)hydrocarbyl, O-, S- or Si-contains g group;

In (B2): M= a Gp. 3-6 transition metal atom; R',R''= H, (halo)hydrocarbyl, organic silyl, or a substituent containing at least one of N, O, S and Si; m= 0-2 integer; n= 1-5 integer; A= Gp.13-16 atom; E= a substituent containing at least one of C, H, O, halogen, N, S, P, B, and Si, or 2 E groups may form a ring.

USE - The catalyst is useful for olefin (co)polymerisation.

ADVANTAGE - This is a new olefin polymerisation catalyst, having a high activity and giving a (co)polymer having a wide molecular weight distribution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: CATALYST OLEFIN POLYMERISE COMPRISE CYCLOPENTADIENYL COMPLEX TRANSITION METAL AMIDE ONE ORGANIC METAL COMPOUND ALUMINIUM OXY COMPOUND REACT COMPOUND

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYOLEFIN METALLOCENE

DERWENT-CLASS: A17 E11 E12

CPI-CODES: A02-A06C; A02-A06E1; A04-G01A; E05-B02; E05-E; E05-G; E05-L; E05-M;

E05-N;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A422 A540 A672 A923 A940 C000 C017 C100 C720 C801
C803 C804 C805 C806 C807 G030 G031 G032 G033 G034
G036 G037 G039 G211 G299 G310 G399 G551 G640 G699
M1 M126 M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M250 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M520 M530
M531 M532 M540 M541 M542 M640 M782 M903 M904 Q121
R023 R024

Ring Index

01391

Markush Compounds

199909-COX01-K 199909-COX01-M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A422 A540 A672 A922 A923 A940 B614 B720 B744 B831
B840 C000 C017 C100 C720 C801 C803 C804 C805 C806
C807 D011 D013 D016 D021 D022 D023 D024 D029 F012
F014 F015 F018 F022 G000 G030 G031 G032 G033 G034
G036 G037 G039 G041 G052 G211 G299 G310 G399 G400
G460 G480 G543 G551 G553 G640 G699 G710 G810 G820
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M280
M281 M282 M283 M320 M411 M511 M520 M521 M530 M531
M532 M540 M541 M542 M640 M782 M903 M904 Q121 R023
R024

Ring Index

01391

Markush Compounds

199909-COX02-K 199909-COX02-M

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A422 A540 A672 A910 A923 A960 B414 B514 B720 B732
B744 B798 B832 C000 C017 C100 C710 C720 C801 C803
C804 C805 C806 C807 G001 G002 G010 G011 G012 G013
G019 G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100
G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 G599 H713 H716
H721 H722 H723 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129
M144 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M250 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340
M342 M351 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M543 M620 M630 M640 M650
M782 M903 M904 Q121 R023 R024

Markush Compounds

199909-COX03-K 199909-COX03-M

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A422 A540 A672 A910 A923 A960 B414 B514 B720 B732
B744 B798 B832 C710 G001 G002 G010 G011 G012 G013
G019 G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100
G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 G599 H713 H716
H721 H722 H723 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129
M144 M148 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M240 M250 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314

M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340
M342 M351 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M543 M620 M630 M650 M782
M903 M904 Q121 R023 R024
Markush Compounds
199909-COX04-K 199909-COX04-M

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code

A422 A540 A672 A910 A940 A960 B414 B514 B712 B720
B731 B732 B742 B743 B744 B798 B831 B832 B833 C000
C017 C035 C100 C710 C720 C801 C803 C804 C805 C806
C807 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015
G016 G017 G019 G020 G021 G022 G029 G033 G040 G050
G100 G111 G112 G113 G221 G299 G331 G399 G553 G563
H100 H102 H103 H141 H142 H143 H161 H162 H181 H182
H541 H542 H543 H594 H601 H602 H608 H609 H641 H642
H643 H681 H682 H683 H685 J011 J012 J231 J232 J341
J342 K431 L640 M111 M114 M119 M121 M122 M123 M124
M125 M129 M132 M141 M142 M143 M148 M149 M150 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M272
M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315
M316 M320 M321 M322 M331 M332 M333 M334 M340 M342
M343 M344 M361 M362 M383 M391 M392 M411 M510 M520
M530 M531 M532 M533 M540 M541 M620 M630 M640 M650
M782 M903 M904 Q121 R023 R024
Markush Compounds
199909-COX05-K 199909-COX05-M

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code

A422 A540 A672 A923 A960 B414 B514 B712 B720 B731
B732 B742 B743 B744 B798 B831 B832 B833 G001 G002
G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G019
G020 G021 G022 G029 G033 G040 G050 G100 G111 G112
G113 G221 G299 G331 G399 G553 G563 H100 H102 H103
H141 H142 H143 H161 H162 H181 H182 H541 H542 H543
H594 H601 H602 H608 H609 H641 H642 H643 H681 H682
H683 J011 J012 J231 J232 J341 J342 L640 M111 M114
M119 M121 M122 M123 M124 M125 M129 M132 M141 M142
M143 M148 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M250 M262 M272 M273 M280 M281 M282 M283
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M331
M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M361 M383 M391
M392 M411 M510 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M541
M620 M630 M650 M782 M903 M904 Q121 R023 R024
Markush Compounds
199909-COX06-K 199909-COX06-M

Chemical Indexing M3 *07*

Fragmentation Code

A313 A923 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250
M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903
M904 Q121 R023 R024
Markush Compounds
199909-COX07-K 199909-COX07-M

Chemical Indexing M3 *08*

Fragmentation Code

A212 A430 A923 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M250 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782

M903 M904 Q121 R023 R024
 Markush Compounds
 199909-COX08-K 199909-COX08-M

Chemical Indexing M3 *09*

Fragmentation Code

A313 A910 A923 A940 M210 M211 M212 M213 M214 M215
 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
 M233 M250 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540
 M620 M640 M782 M903 M904 Q121 R023 R024
 Markush Compounds
 199909-COX09-K 199909-COX09-M

Chemical Indexing M3 *10*

Fragmentation Code

A313 A910 A940 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
 M250 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M640
 M782 M903 M904 Q121 R023 R024
 Markush Compounds
 199909-COX10-K 199909-COX10-M

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0033*R G0022 D01 D02 D51 D53 ; H0000 ; H0011*R ; L9999 L2573
 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; P1150 Polymer Index [1.2] 018 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02
 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; R00936 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D88 ;
 H0022 H0011 ; P1252 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2664 L2506 ; K9392 ; P1150 Polymer Index
 [1.3] 018 ; ND02 ; B9999 B5107*R B4977 B4740 ; B9999 B3678 B3554 Polymer Index [1.4] 018 ;
 D01 D15 D13 D75 D54 D51 D55 D56 D57 D59 D62 D61 D68 4B*R Tr ; C999 C033 C000 ; C999
 C340 ; C999 C293 Polymer Index [1.5] 018 ; D01 D23 D22 D36 D37 D70 D71 D69 F86 Si 4A O* 6A
 S* 7A*R 3B*R Tr ; C999 C033 C000 ; C999 C340 ; C999 C293 Polymer Index [1.6] 018 ; D01 D69
 D70 D71 B* 3A Si 4A N* 5A O* 6A S* 7A*R 3B*R Tr 4B*R 5B*R 6B*R 3A*R 4A*R 5A*R 6A*R ;
 C999 C033 C000 ; C999 C340 ; C999 C293 Polymer Index [1.7] 018 ; D01 D11 D10 D15 D13 D32
 D75 D55 D51 D56 D57 D59 D62 D61 D68 D70 D93 Cl 7A Zr 4B Tr ; C999 C033 C000 ; C999 C340 ;
 C999 C293 Polymer Index [1.8] 018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D33 D76 D23 D22 D45 D50 D70 D95 Cl
 7A Ti 4B Tr N* 5A D48 ; C999 C033 C000 ; C999 C340 ; C999 C293 Polymer Index [1.9] 018 ; D01
 Gm ; R00728 D01 D11 D10 D50 D68 D92 Al 3A ; C999 C124 C113 ; C999 C340 ; C999 C293
 Polymer Index [1.10] 018 ; D01 Al 3A O* 6A ; C999 C124 C113 ; C999 C340 ; C999 C293 Polymer
 Index [1.11] 018 ; R00913 D01 D02 D14 D13 D31 D50 D76 D86 ; A999 A475 Polymer Index [2.1] 018
 ; P1923 P1912 D01 D10 D11 D50 D68 D81 Al 3A O* 6A ; C999 C124 C113 ; C999 C293 Polymer
 Index [2.2] 018 ; Q9999 Q6917

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-030194

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw Desc	Clip Img	Image							

KMC

Generate Collection

Print

Terms

Documents

jp-10330412-\$.did.

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330412

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) IntCl.⁴

C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平9-137250

(22) 出願日 平成9年(1997)5月27日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 斎 藤 純 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン（共）重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) $(R_2 N)_k M X_{j-k}$ (Mは周期表第3～6族の遷移金属、jはMの価数、kは1～jの整数、Rは炭化水素基等、Xはハロゲン等) で表される遷移金属アミド化合物と、(C) 有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物および前記(A) または(B) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

(A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

$(R_2 N)_k M X_{j-k}$

M: 3～6族の遷移金属原子
R: 炭化水素基等
X: ハロゲン等
j: Mの原子価
k: 1～j

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

有機金属化合物

イオン化イオン性化合物

(C) 第三成分

(微粒子担体)

オレフィン

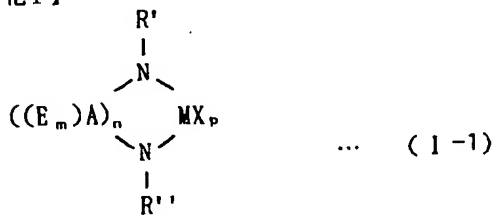
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B)下記一般式(1)または(1-1)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、2個のRが互いに連結して環を形成していてもよく、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

【化1】



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R'およびR''は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、mは、0～2の整数であり、nは、1～5の整数であり、Aは、周期表第13～16族の原子を示し、nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよく、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)

(C) (C-1) 有機金属化合物、

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン(共)重合体が得られるような新規なオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、エチレン・α-オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコニウムなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノオキサン)とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンとからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Organometallics 1996, 15, 562-569には、[Mes₂BNCH₂CH₂NBMes₂]⁻²で示されるビス(ポリルアミド)配位子を有する周期表4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。

【0006】ところでエチレン重合体などのポリオレフィン、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。しかしながら上記のようなチタンアミド化合物などの遷移金属アミド化合物と、アルミノキサンとからなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体が得られるような、遷移金属アミド化合物を含む触媒の改良が望まれていた。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン(共)重合体が得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

【0008】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

50 (A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む

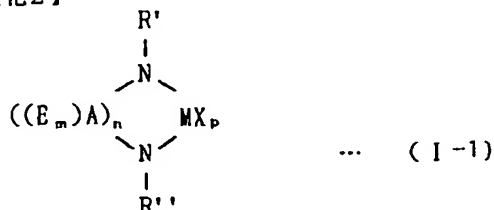
周期表第4族の遷移金属化合物と、(B)下記一般式(I)または(I-1)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なっていてもよく、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、2個のRが互いに連結して環を形成していてもよく、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なっていてもよい。)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R'およびR''は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、mは、0～2の整数であり、nは、1～5の整数であり、Aは、周期表第13～16族の原子を示し、nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なっていてもよく、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)(C)(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3)遷移金属化合物(A)または遷移金属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0012】本発明のオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを重合したときに組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得られる。

【0013】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

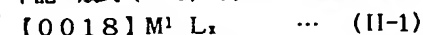
【0015】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0016】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B)遷移金属アミド化合物と、(C)(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3)遷移金属化合物(A)または遷移金属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

【0017】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物は、下記一般式(II-1)で表される遷移金属化合物である。



式中、M¹は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0019】xは遷移金属原子M¹の原子価であり、遷移金属原子M¹に配位する配位子Lの個数を示す。Lは遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドローインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有

基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0021】上記一般式(II-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されているもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0022】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0023】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0024】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0025】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；

トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0026】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(II-2)で示される。

【0027】 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}M^1 \dots$ (II-2)

式中、 M^1 は、前記と同様の周期律第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0028】 R^{31} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)を示し、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、炭素原子数が1~20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0029】本発明では上記一般式(II-2)で示される遷移金属化合物において、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物、たとえば R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である場合、 R^{33} および R^{34} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0030】以下に、前記一般式(II-1)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドリンデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシ*

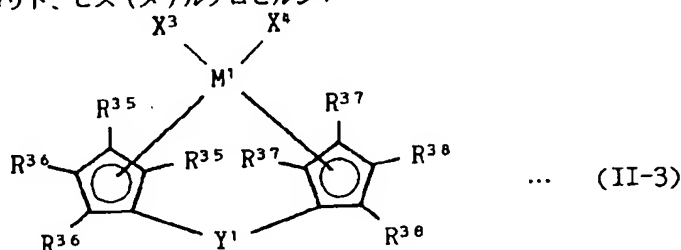
*クロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0031】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0032】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることができる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2個の結合基を介して結合されている遷移金属化合物化合物としては、たとえば下記式(II-3)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

【化3】



【0034】式中、M¹は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえばR³⁵とR³⁵などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを縫いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

※【0035】炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、前記しと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0036】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0037】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記しと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

※50 【0038】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸

素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記しと同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0039】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0040】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、前記しと同様のものが挙げられる。

【0041】これらのうち炭素原子数が1～20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が1～4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0042】 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0043】炭素原子数1～20の炭化水素基としては、前記しと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0044】炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記しと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0045】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、および前記しと同様のスルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記し同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。

【0046】ハロゲン原子としては、前記し同様の基および原子を挙げることができる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0047】 Y^1 は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭

化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{39}$ 、 $-P(R^{39})-$ 、 $-P(O)(R^{39})-$ 、 $-BR^{39}$ —または $-AlR^{39}-$ 〔ただし、 R^{39} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示す。

【0048】炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0049】炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

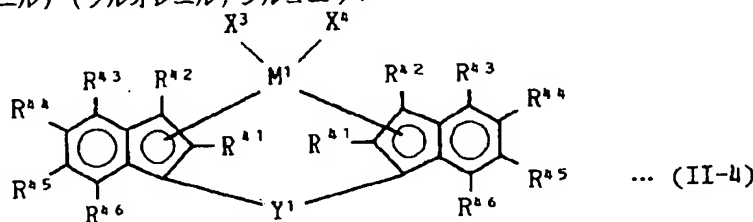
【0050】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0051】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0052】また、 R^{39} は、前記しと同様の炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。

【0053】以下に、前記式(II-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(*p*-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジ

ルコニウムビス (p-クロルベンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス (4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウ*



【0056】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R^{A1}は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0057】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0058】R^{A2}、R^{A4}、R^{A5}およびR^{A6}は、互いに同※50

*ムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0054】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、前記式 (II-3) で表される遷移金属化合物としてより具体的には下記一般式 (II-4) または (II-5) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0055】

【化4】

※一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR^{A1}と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基を示す。R^{A3}は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6~16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントリル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0059】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロ

10

20

30

40

ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-トリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(m-トリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o-トリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフエニル)-1-インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-エチルフエニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-i-プロピルフエニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ベンジルフエニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(n-ビフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-(n-トリメチルシリレンフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-フェニル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフエニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジプロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジメチル

10

20

30

40

50

ジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル
-4-(4-プロモフェニル) インデニル)} ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル
-4-(4-ビフェニリル) インデニル)} ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-エチル-4
-(4-トリメチルシリルフェニル) インデニル)} ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-n-アロピール-4-フェニルインデニル)} ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-アロ
ピール-4-(α-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-アロピ
ール-4-(β-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-アロピ
ール-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-ア
ロピール-4-(5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-
アロピール-4-(9-アントリル) インデニル)} ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-
アロピール-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-i-アロピール-4-フェニルインデニル)} ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-i-アロ
ピール-4-(α-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-i-アロピ
ール-4-(β-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-i-アロピ
ール-4-(8-メチル-9-ナフチル) インデニル)} ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-i-ア
ロピール-4-(5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-i-
アロピール-4-(9-アントリル) インデニル)} ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-i-
アロピール-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-
(2-s-ブチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジ
クロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル
-4-(α-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-
(β-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-(2
-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4
-(5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4
-(9-アントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-s-ブチル-4-
(9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-n-ベンチル
-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、r

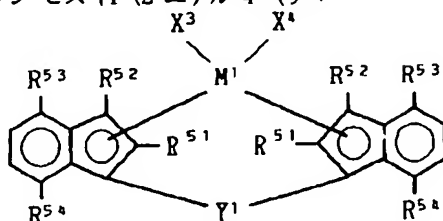
18

* アントリル インデニル } ジルコニウムジクロリド、
rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-
-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロ
リド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac
ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチ
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフ
ェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-アントリ
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフ
ェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(9-フェナント
リル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ
フェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-(4-ビフェニ
ル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メ
チレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) }
ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エ
チル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジ
クロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニ
ルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレ
ン-ビス {1-(2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニ
ル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-
-(2-n-プロピル-4-(α -ナフチル) インデニル) } ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-
(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジク
ロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-
(α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリ
ド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-
フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0064】このような一般式(II-4)で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0066】

【化5】



... (II-5)

【0067】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子※50※を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたは

[0072] Y¹ は、前記一般式(II-3)中のY¹と同様である。以下に上記一般式(II-5)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-n-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンービス{1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)}

ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-エチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} } ジルコニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-エチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルイン

22

10

20

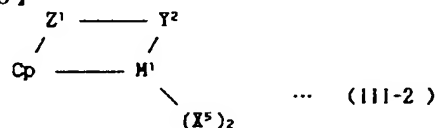
【0075】また、本発明では、(A)周期表第4族の遷移金属化合物として下記式(III-1)で表される化合物を用いることもできる。

式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示す。

30

【0078】

【化.6】



50

【0080】Z¹ は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、たとえば-Si(R^{55z})₃-、-C(R^{55z})₃-、-Si

23

$$\begin{aligned} & (R^{55_2})Si(R^{55_2})-, -C(R^{55_2})C(R^{55_2}) \\ & -, -C(R^{55_2})C(R^{55_2})C(R^{55_2})-, -C \\ & (R^{55})=C(R^{55})-, -C(R^{55_2})Si(R^{55_2}) \\ & -, -Ge(R^{55_2})-などである。 \end{aligned}$$

【0081】 Y^2 は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば $-N(R^{52})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-P(R^{52})-$ などである。また Z^1 と Y^2 とで縮合環を形成してもよい。

【0082】上記R⁵⁵は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基またはそれらの組合せから選ばれた基であり、R⁵²は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数6~10のアリール基若しくは炭素原子数7~10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上のR⁵⁵と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0083】以下に上記一般式(III-2)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなど。

【0084】(B)遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる(B)遷移金属アミド化合物は、下記一般式(1)または(1-1)で表される遷移金属アミド化合物である。

【0085】 $[(R_3Si)_2N]_k MX_{j-k} \cdots (I)$
 式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、
 チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族
 の遷移金属原子であることが好ましい。

【0086】jは遷移金属原子Mの価数を表す。kは1～jの整数を表す。Rは、互いに同一でも異なってもよく、炭水素基、ハロゲン化炭水素基を示す。

【0087】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、 50

24

オクチル、デシル、オクタデシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0088】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。Rで示される基は、互いに連結して脂肪族環などの環を形成していてもよい。また、異なる窒素原子に結合するRで示される基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0089】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、具体的には前記一般式(II-1)におけるしと同様の原子または基が挙げられる。なお、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。

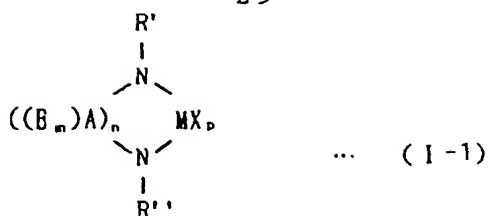
【0090】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。以下に、前記一般式(Ⅰ)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウムトリクロリド、ビス[ビス(トリエチルシリル)アミド]チタニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド]チタニウム、[ビス(トリメチルシリル)アミド]ジルコニウムトリクロリド、ビス[ビス(トリエチルシリル)アミド]ジルコニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ジルコニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ジルコニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ジルコニウム、[ビス(トリメチルシリル)アミド]ハフニウムトリクロリド、ビス[ビス(トリエチルシリル)アミド]ハフニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ハフニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ハフニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド]ハフニウムなど。

【0091】次に、一般式(I-1)で表される遷移金属アミド化合物について説明する。

【0092】

【化7】

25



【0093】式中、Mは、前記一般式(I)におけるMと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

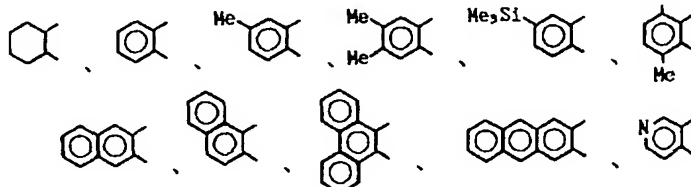
【0094】R'およびR''は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、イオウ、ケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。

【0095】炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基として具体的には、前記一般式(I)におけるRと同じである。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。

【0096】窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基としては、前記炭化水素基に $-COOC_2H_5$ 、 $-N(CH_3)C(O)CH_3$ 、 $-OC(O)C_2H_5$ 、 $-CN$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-S(O)_2CH_3$ 、 $-P(C_6H_5)_2$ などが置換した基が挙げられる。

【0097】mは、0~2の整数である。nは、1~5の整数である。Aは、周期表第13~16族の原子を示し、具体的には、ホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよい。

【0098】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。



【0102】

※ ※【化10】

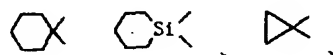
26

* 素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0099】このような $-(E_m)A_n-$ で示される2個の窒素原子を結合する結合基として具体的には以下のような基などが挙げられる。 $-CH_2-$ 、 $-C(Me)_2-$ 、 $-C(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)(Ph)-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Me)_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(nPr)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(iPr)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(nBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(iBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(sBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(cPen)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(cHex)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Ph)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(Et)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(iPr)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(iBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(tBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(iPen)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Me)(Ph)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)(iPr)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)(iBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(Et)(iPen)CH_2-$ 、 $-CH_2C(iPr)(iBu)CH_2-$ 、 $-CH_2C(iPr)(iPen)CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Me)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Et)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(nBu)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Ph)_2CH_2-$ 、 $-CH_2Si(Ph)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-Si(Me)_2CH_2CH_2Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Me)_2CH_2CH_2Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Me)_2OSi(Me)_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-Si(Me)_2CH_2CH_2Si(Me)_2-$ 、

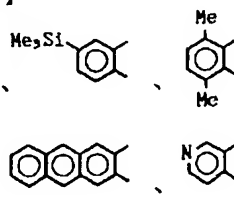
【0100】

【化8】

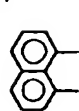


【0101】

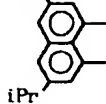
【化9】



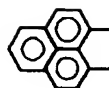
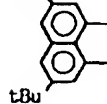
27



iPr



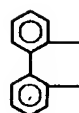
tBu



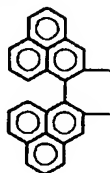
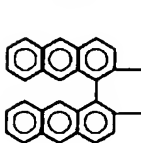
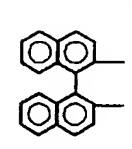
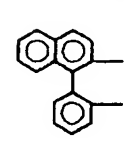
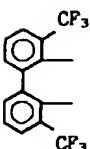
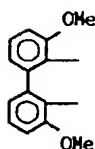
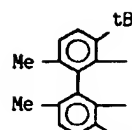
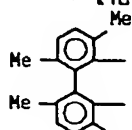
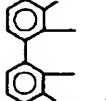
28

【0103】

* * 【化11】

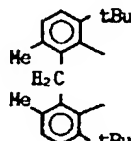
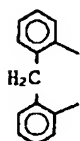
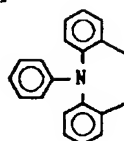
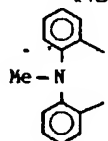
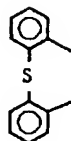
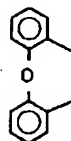


Me



【0104】

※ ※ 【化12】



【0105】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

【0106】pは、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有★

★基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式(II-1)におけるしと同じである。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0107】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。前記一般式(II-1)以下に、上記一般式(I-1)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

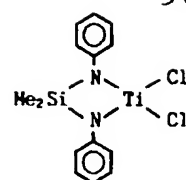
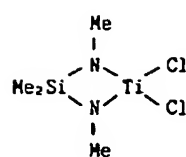
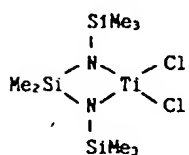
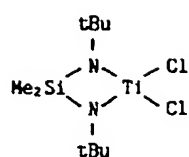
【0108】

【化13】

(16)

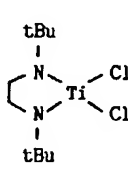
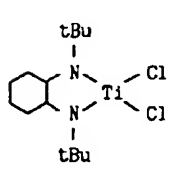
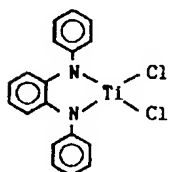
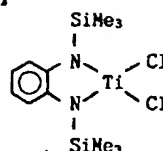
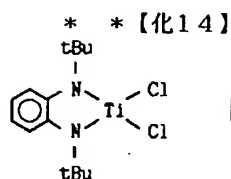
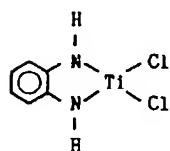
特開平10-330412

29



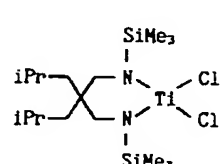
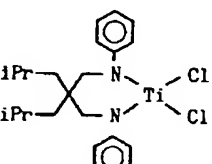
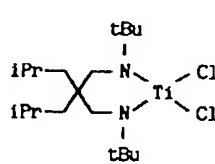
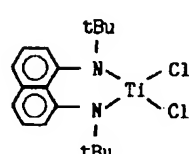
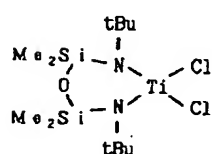
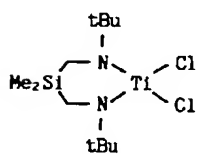
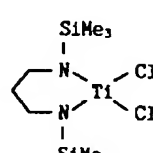
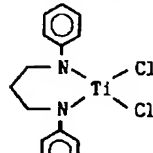
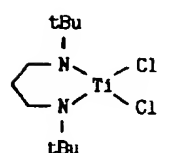
30

【0109】



【0110】

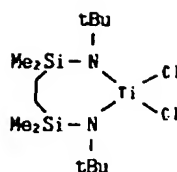
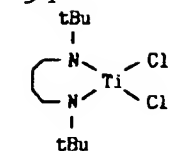
※ ※ 【化15】



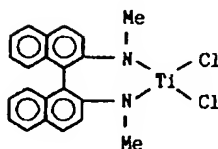
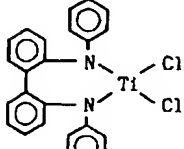
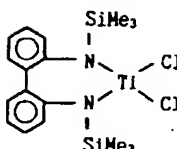
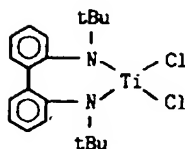
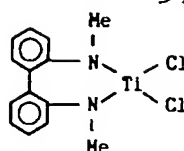
【0111】

★ ★ 【化16】

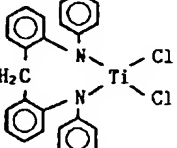
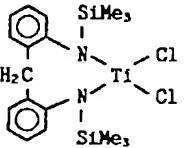
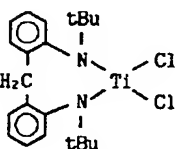
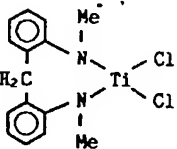
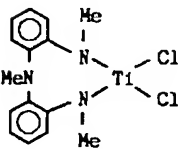
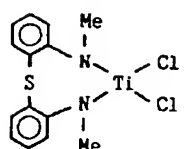
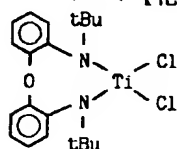
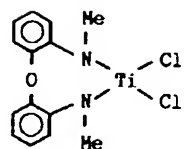
31



32



【0112】



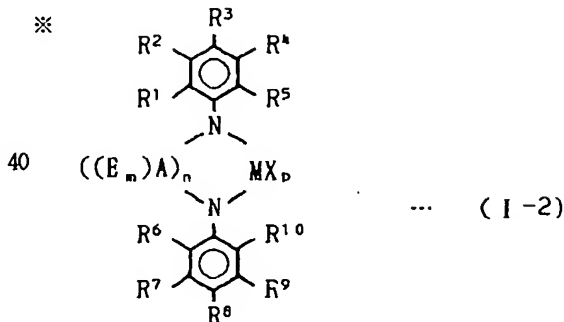
【0113】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

【0114】本発明では、前記一般式(1-1)で表される遷移金属アミド化合物としては、R'とR''が、アルキル基などの置換基が1〜5個置換した置換アリール基である、下記一般式(1-2)で表される遷移金属アミド化合物を用いることが望ましい。

【0115】

【化18】

※



※

【0116】式中、Mは、前記一般式(1)におけるMと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【0117】R¹〜R¹⁰は、互いに同一でも異なってい

てもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15}_2$ または $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ (ただし、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{17}$ は炭素原子数が1~5のアルキル基を示す。)を示す。ただし、 $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ のうち少なくとも1つは水素以外の基であり、かつ $\text{R}^6\sim\text{R}^{10}$ のうち少なくとも1つは水素以外の基である。

【0118】ハロゲン原子としては、前記一般式(1)におけるXと同じであり、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基および有機シリル基としては、前記一般式(1-1)における R' および R'' と同じである。

【0119】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0120】 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15}_2$ または $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ (ただし、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{17}$ は炭素原子数が1~5のアルキル基を示す。)で示される基としては、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$ などが挙げられる。

【0121】また $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $\text{R}^6\sim\text{R}^{10}$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに

連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

【0122】 m は、0~2の整数である。 n は、1~5の整数である。 A は、前記一般式(1-1)における A と同じであり、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。 n が2以上の場合には、複数の A は、互いに同一でも異なってもよい。

【0123】 E は、前記一般式(1-1)における E と同じであり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する置換基である。 E で示される基が複数存在する場合は、 E で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また E で示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0124】このような $-(E_n)A_n-$ で示される2個の窒素原子を結合する結合基として具体的には前記と同様の基などが挙げられる。 p は、0~4の整数である。

【0125】 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式(11-1)における L と同じである。

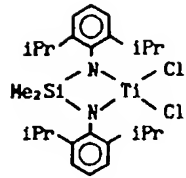
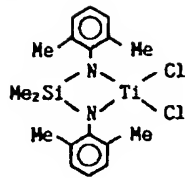
【0126】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。 p が2以上の場合には X で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0127】以下に、上記一般式(1-2)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

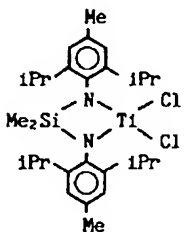
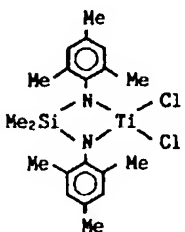
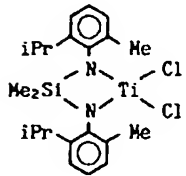
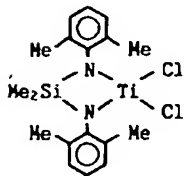
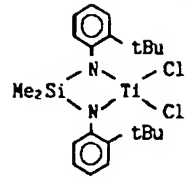
【0128】

【化19】

35

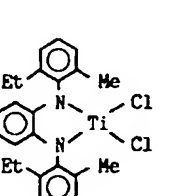
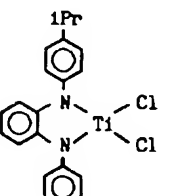
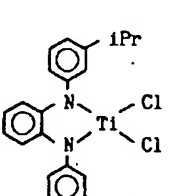
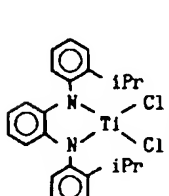
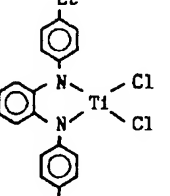
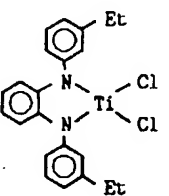
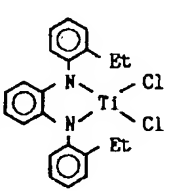
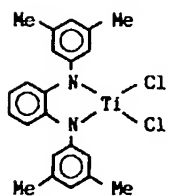
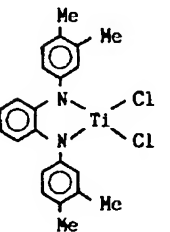
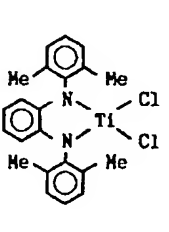
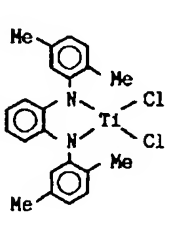
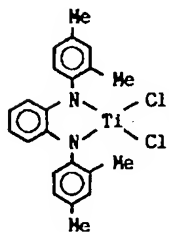
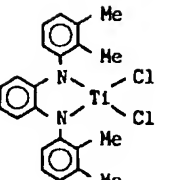
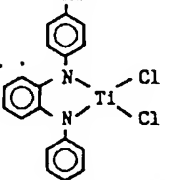
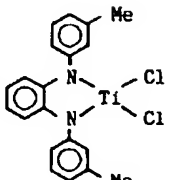
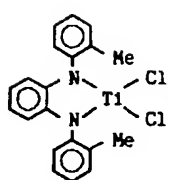


36



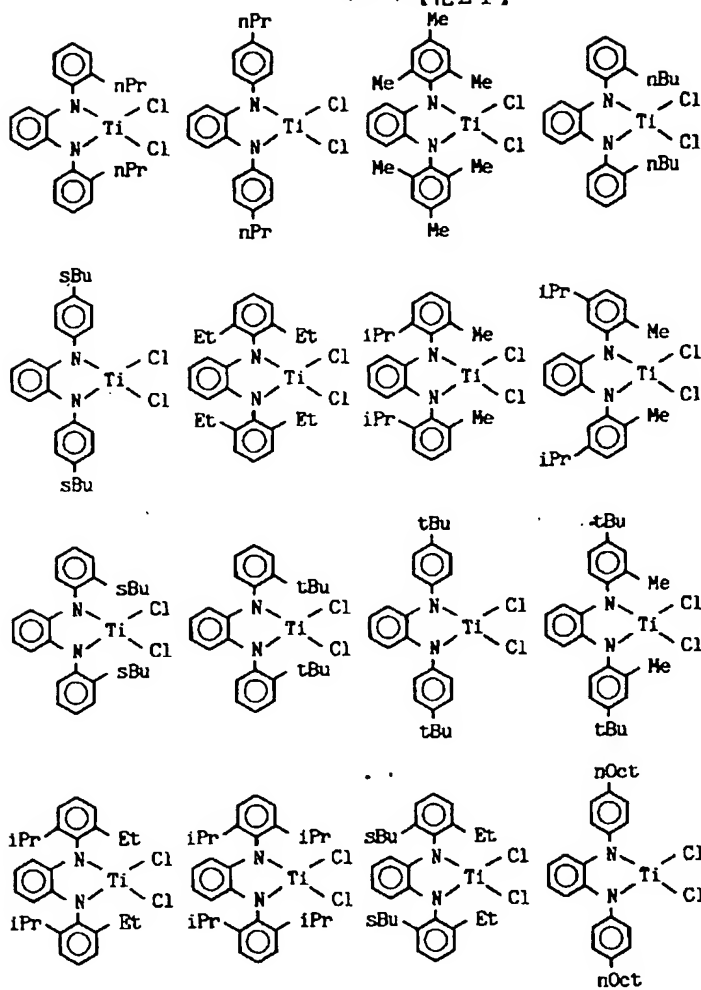
【0129】

* * 【化20】



【0130】

* * 【化21】

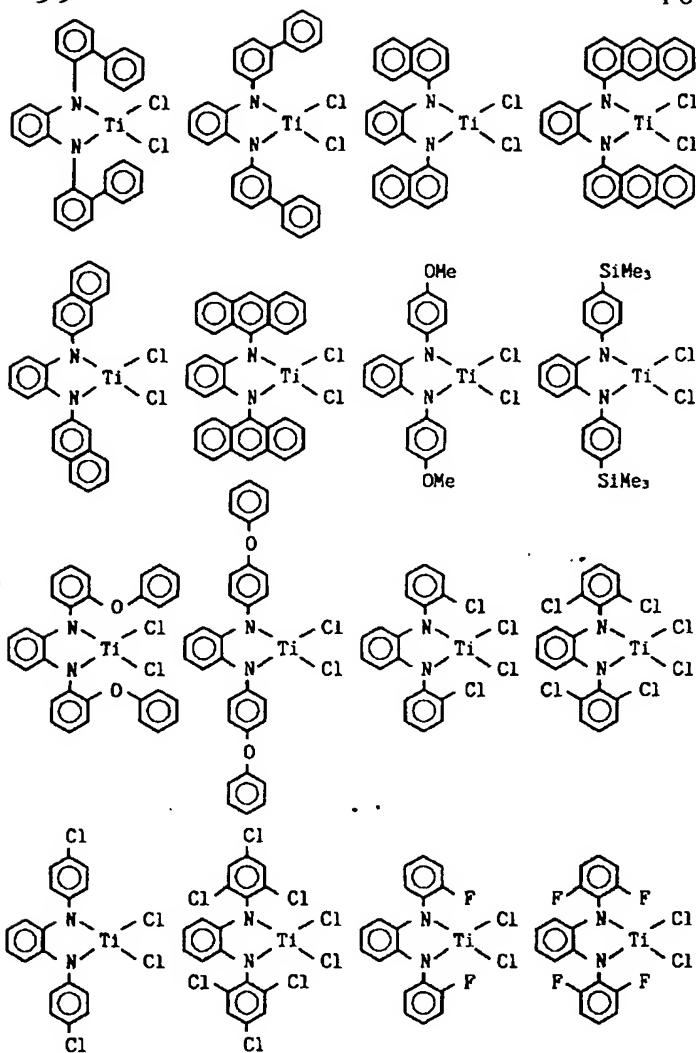


【0131】

※ ※ 【化22】

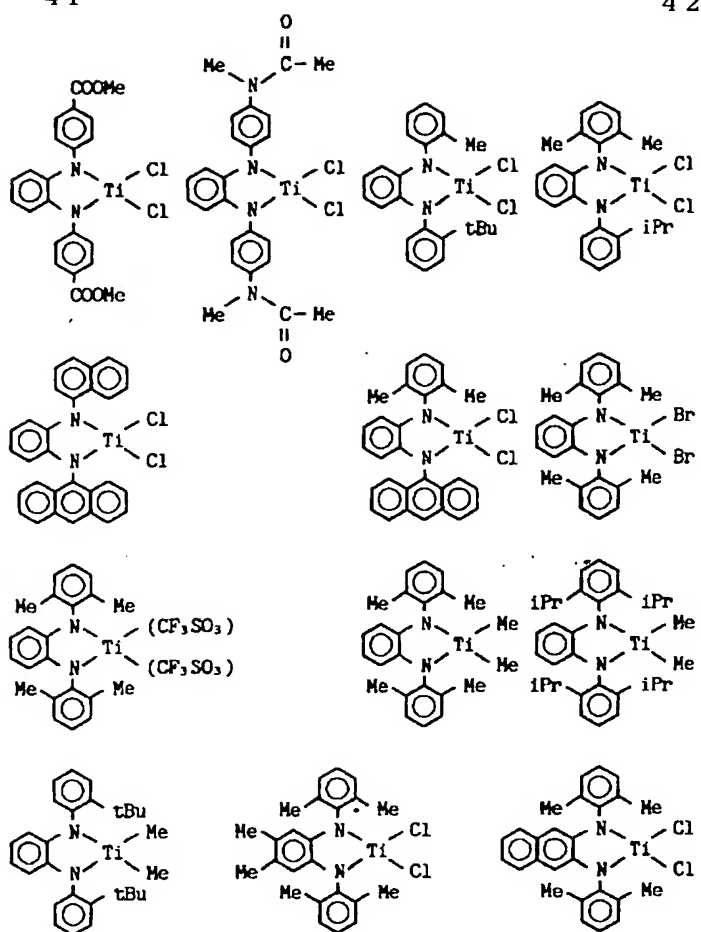
39

40



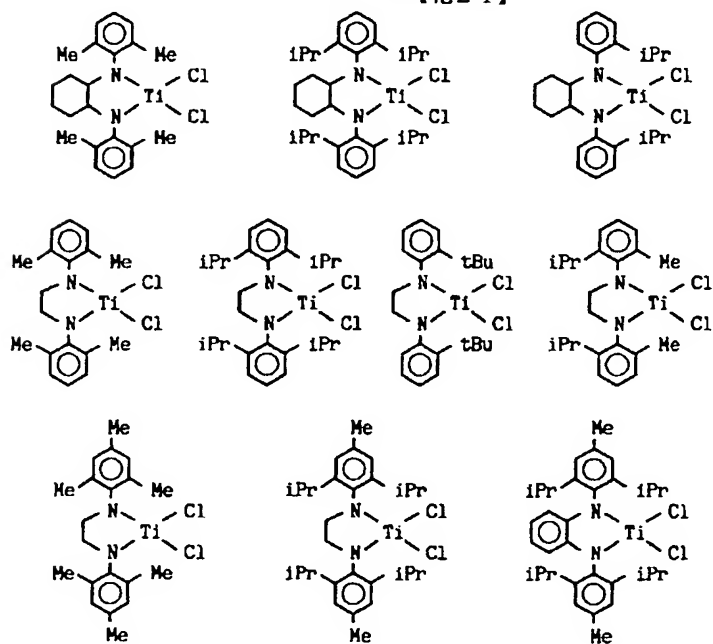
【0132】

* * 【化23】



【0133】

* * 【化24】



【0134】

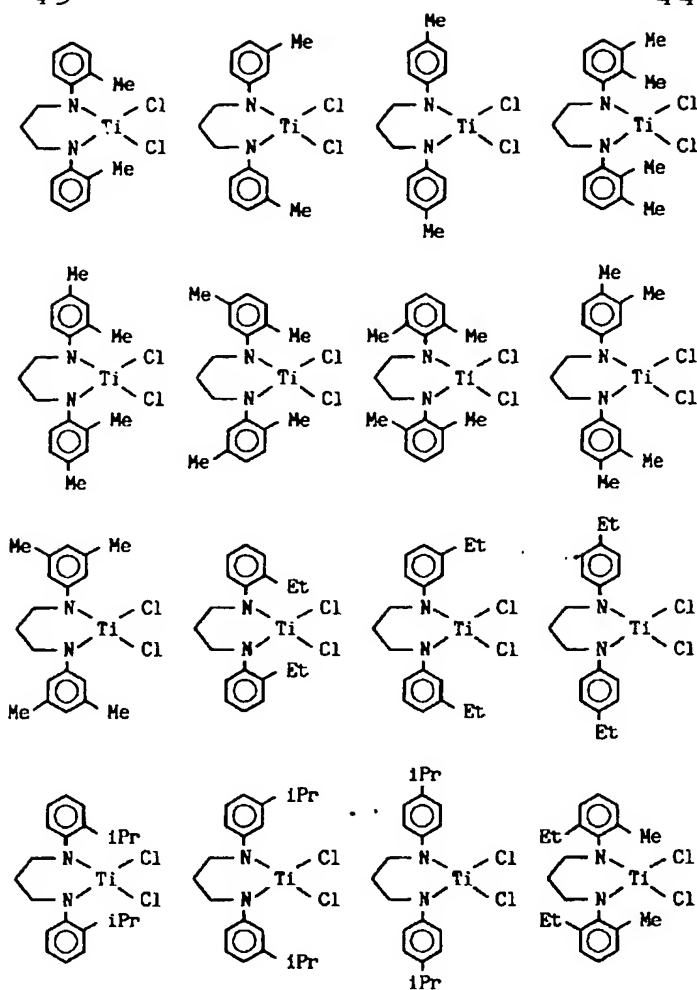
※50※ 【化25】

(23)

特開平10-330412

43

44

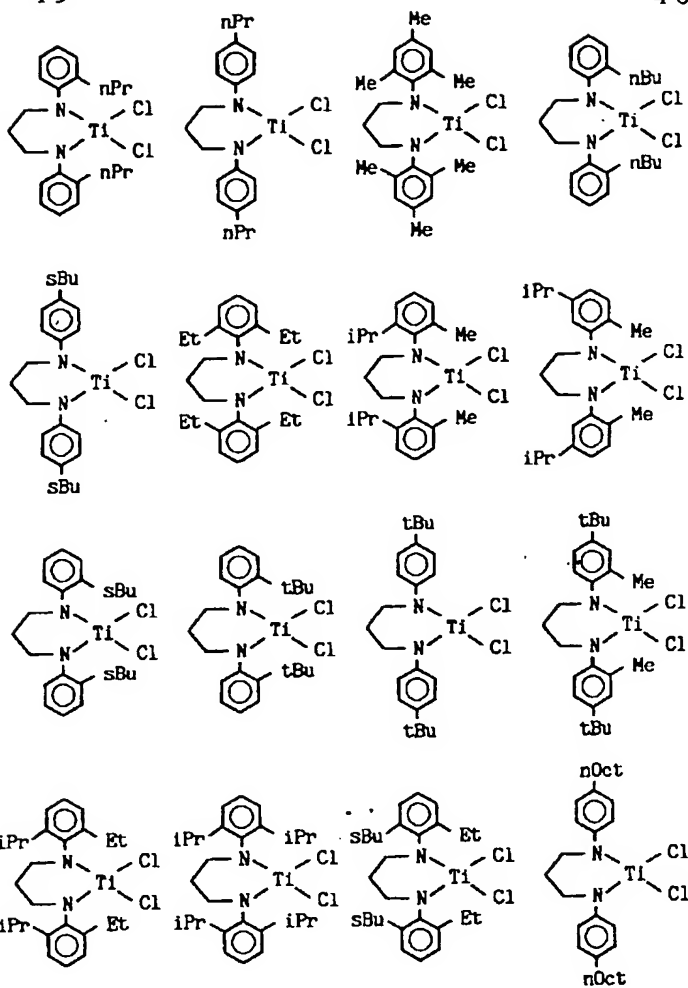


【0135】

* 30 * 【化26】

45

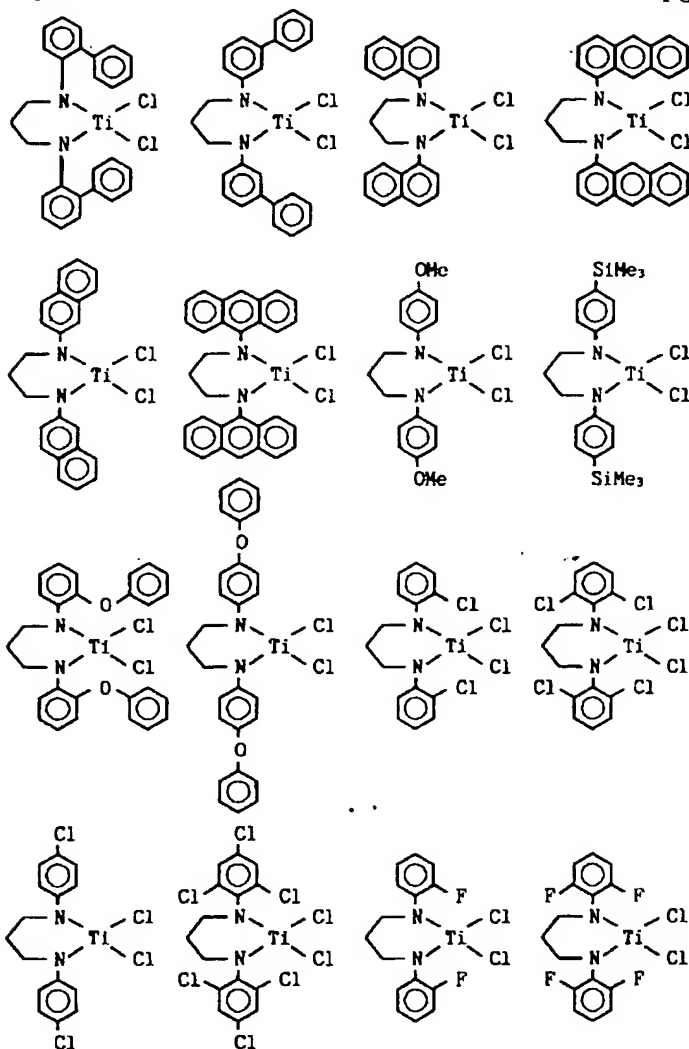
46



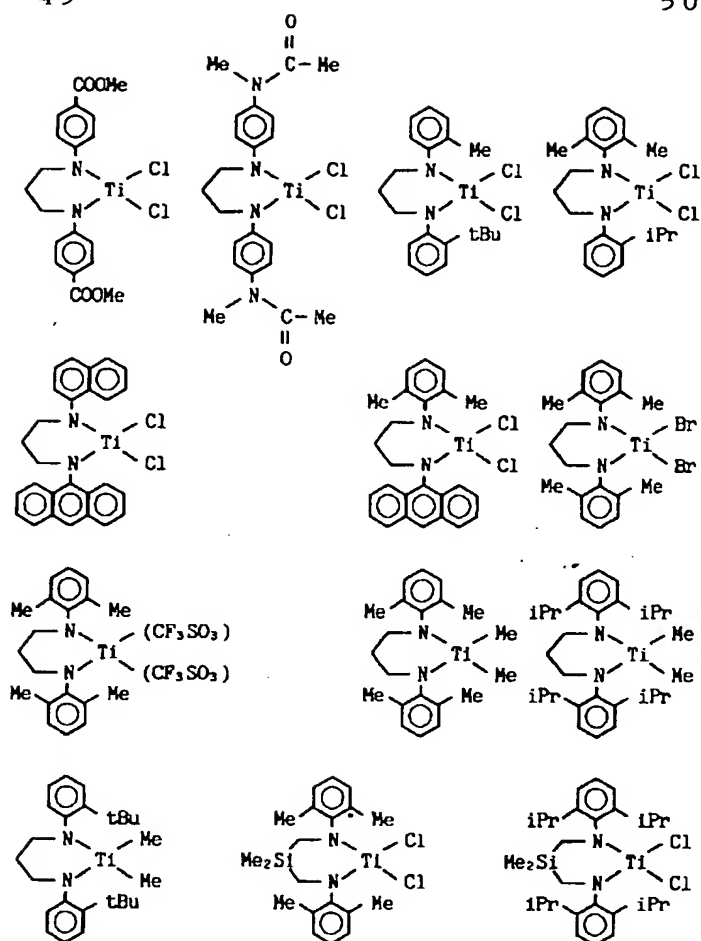
【0136】

* 30 * 【化27】

48

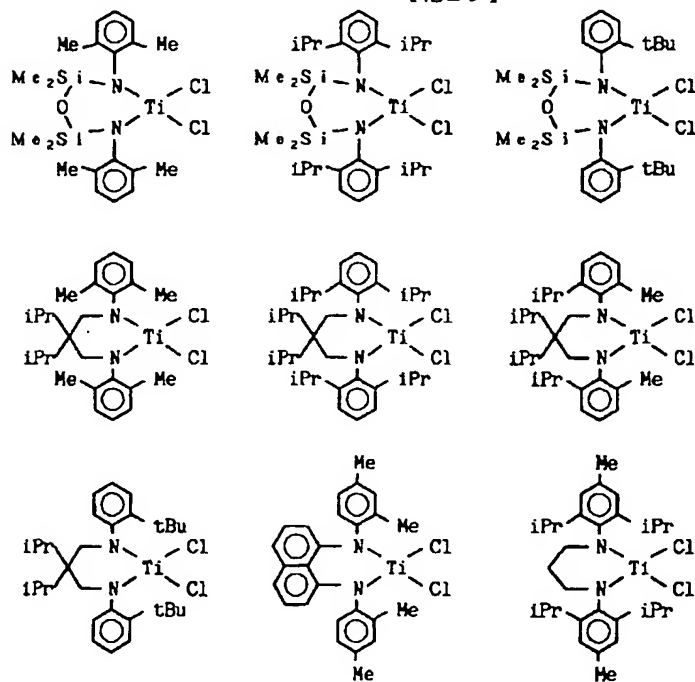


* * 【化28】



【0138】

* * 【化29】

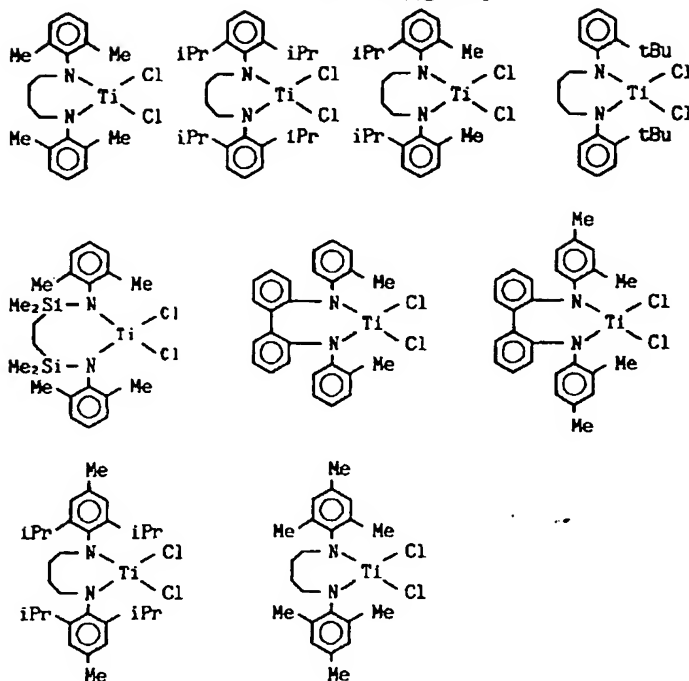


51

52

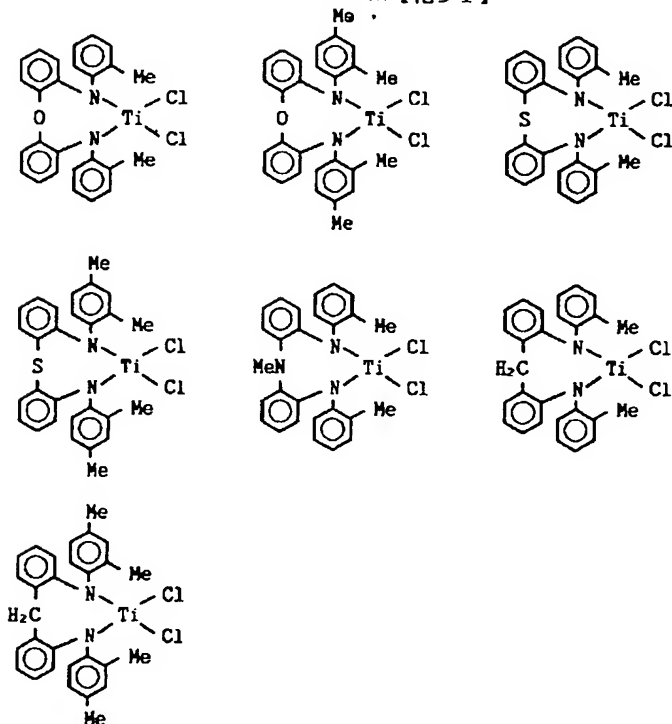
【0139】

* * 【化30】



【0140】

※ ※ 【化31】



【0141】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはiso-プロピル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、nBuはn-ブチル基、sBuはsec-ブチル基、tBuはtert-ブチル基、nOctはn-オクチル基を示す。

★【0142】本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。これらの遷移金属アミド化合物の中で、Mがチタンであり、2個の窒素原子を結合する基のAが炭素またはケイ素であり、

★50

nが2または3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

【0143】これらの遷移金属アミド化合物の中で、Mがチタンであり、2個の窒素原子を結合する基のAが炭素またはケイ素であり、nが2または3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

【0144】前記一般式(1)または(1-1)で表される遷移金属アミド化合物の中では、一般式(1-1)で表される遷移金属アミド化合物が好ましく用いられ、中でも、一般式(1-2)で表される遷移金属アミド化合物が特に好ましく用いられる。

【0145】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(C-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(C-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0146】

(C-1a) 一般式 $R^a \cdot Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0147】(C-1b) 一般式 $M^2 \cdot AlR^a_3$

(式中、 M^2 はLi、Na、Kを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0148】(C-1c) 一般式 $R^a \cdot R^b \cdot M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0149】前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a \cdot Al(OR^b)_3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a \cdot AlX_3$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a \cdot AlH_3$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~

4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

一般式 $R^a \cdot Al(OR^b)_n X_q$

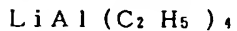
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0150】(C-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a2.5} \cdot Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたア

ルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0151】また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0152】前記(C-1b)に属する化合物としては、



$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0153】その他にも、(C-1)有機金属化合物として、一般式



(式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソブレンアルミニウムを使用することもできる。

【0154】さらにその他にも、(C-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0155】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0156】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

【0157】(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物本発明で用いられる(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0158】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下

記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1)吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

10 (2)ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3)デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0159】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0160】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0161】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。

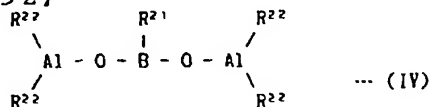
【0162】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0163】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0164】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

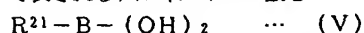
【0165】

【化32】



【0166】式中、 R^{21} は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 R^{22} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0167】前記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{21} は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下にて不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0168】前記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0169】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0170】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0171】上記のような(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-3) 遷移金属化合物または遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)または遷移金

属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物(C-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

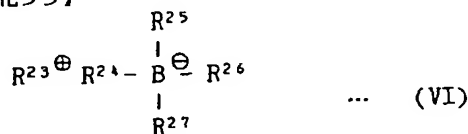
10 【0172】具体的には、ルイス酸としては、BR

3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

20 【0173】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0174】

【化33】



30 【0175】式中、 R^{23} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0176】 $R^{24} \sim R^{27}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

40 【0177】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジ

アルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0178】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0179】R²³としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0180】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0181】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリアロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリアロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m'-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ*

* (p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

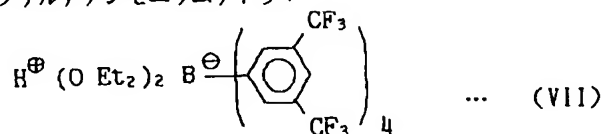
【0182】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0183】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0184】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VII)(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0185】

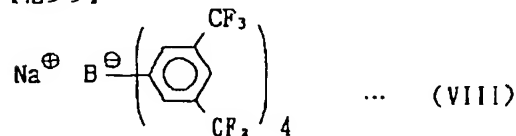
【化34】



【0186】(式中、Etはエチル基を示す。)

【0187】

【化35】



【0188】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩 ※50

※(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0189】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(1

2)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩;トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0190】上記のような(C-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記周期表第4族の遷移金属化合物(A)、遷移金属アミド化合物(B)、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3)イオン化イオン性化

合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(D)を用いることもできる。

【0191】(D)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(D)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10~300 μ m、好ましくは20~200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂など、またはこれらを含む混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0192】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0193】このような(D)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000m²/g、好ましくは100~700m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.3~2.5cm³/gの範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して用いられる。

【0194】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(D)としては、粒径が10~300 μ mの範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0195】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような周期表第4族の遷移金属化合物(A)と、遷移金属アミド化合物(B)と、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)と、必要に応じて微粒子状担体(D)とからなる。

【0196】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1)成分(A)、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分(C)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(7) 成分(A)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)と(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(9) 成分(A)と成分(B)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0197】上記(1)～(8)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分(C)が担持されている上記(4)(7)(8)(9)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(C)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(C)は、同一でも異なってもよい。

【0198】また、上記の成分(D)に成分(A)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(A)、成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0199】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0200】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げ

ることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる α -オレフィン、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0201】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-8} ～ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-4} モルとなるような量で用いられ、成分(B)は通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。また成分(B)は、成分(B)と成分(A)とのモル比〔(B)/(A)〕が、通常0.02～100、好ましくは0.05～50となるような量で用いられる。

【0202】成分(C-1)は、成分(C-1)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-1)/M〕が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

【0203】成分(C-2)は、成分(C-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-2)/M〕が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

【0204】成分(C-3)は、成分(C-3)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-3)/M〕が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0205】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0206】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2～20の α -オレフィン；スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、

65

ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5,9-デカトリエンなどの炭素原子数が4~20の鎖状ポリエン；5-エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエンなどを挙げることができる。

【0207】これらのオレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0208】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン（共）重合体を得ることができる。

【0209】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン重合体を得ることができる。本発明の方法で得られたオレフィン（共）重合体は、分子量分布が広いので成形性に優れている。

【0210】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0211】なお、本実施例において、極限粘度（ $[\eta]$ ）は、135℃、デカリン中で測定した。分子量分布（ M_w/M_n ）は、 α -ジクロロベンゼンを溶媒として、140℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定して求めた。

【0212】

【実施例1】十分に窒素置換した20mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で0.1ミリモル、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを0.1マイクロモルおよび下記式(a)で示されるチタン化合物(B-1)を0.1マイクロモル加えて5分間攪拌し予備接触触媒(P-1)を調製した。

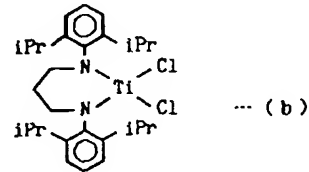
【0213】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキササン350ml、次いで1-オクテンを150ml装入した。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、系内を60℃に昇温した。その後、上記予備接触触媒(P-1)を全量エチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧8kg/cm²-G、70℃で15分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得ら

66

れたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が3.97dl/g、 M_w/M_n が5.2のポリマー7.6gが得られた。

【0214】

【化36】



10

【0215】

【比較例1】実施例1において、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いなかったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.95dl/g、 M_w/M_n が2.0のポリマー3.6gが得られた。

【0216】

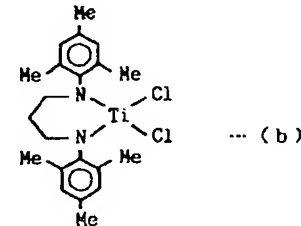
【比較例2】実施例1において、チタン化合物(B-1)を用いず、水素を50ml導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が2.93dl/g、 M_w/M_n が2.9のポリマー4.2gが得られた。

【0217】

【実施例2】実施例1において、チタン化合物(B-1)の代わりに下記式(b)で示されるチタン化合物(B-2)を0.1マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が3.90dl/g、 M_w/M_n が5.3のポリマー7.5gが得られた。

【0218】

【化37】



【0219】

【比較例3】実施例1において、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いず、チタン化合物(B-1)の代わりに前記式(b)で示されるチタン化合物(B-2)を0.1マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.84dl/g、 M_w/M_n が2.0のポリマー3.4gが得られた。

【0220】

【実施例3】十分に窒素置換した20mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で0.5ミリモル、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジ

50

67

ロリドを0.4マイクロモルおよびビス〔ビス(トリメチルシリル)アミド〕ジルコニウムジクロリド($[(Me_3Si)_2N]_2ZrCl_2$)を2マイクロモル加えて5分間攪拌し予備接触触媒(P-3)を調製した。

【0221】上記とは別に、充分に窒素置換した内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキサン350ml、次いで1-オクテンを150ml装入した。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、系内を60℃に昇温した。その後、上記予備接触触媒(P-3)を全量エチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧8kg/cm²-G、70℃で15分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が4.71dl/g、Mw/Mnが4.9のポリマー6.7gが得られた。

【0222】

【比較例4】実施例3において、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用いなか
20 ったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が2.37dl/g、Mw/Mnが1.9のポリマー3.6gが得られた。

【0223】

【比較例5】実施例3において、ビス〔ビス(トリメチルシリル)アミド〕ジルコニウムジクロリドを用いず、水素を80ml導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が2.88dl/g、Mw/Mnが3.0のポリマー3.3gが得られた。

【0224】

【実施例4】充分に窒素置換した20mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにトリイソブチルアルミニウムを5マイクロモル、ビス(1,3-ジメチルシク

68

ロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを0.4マイクロモル、前記式(b)で示されるチタン化合物(B-2)を0.1マイクロモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを1マイクロモル、この順序で加えて5分間攪拌し予備接触触媒(P-4)を調製した。

【0225】上記とは別に、充分に窒素置換した内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキサン350ml、次いで1-オクテンを150ml装入した。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、系内を60℃に昇温した。その後、上記予備接触触媒(P-4)を全量エチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧8kg/cm²-G、70℃で15分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が4.62dl/g、Mw/Mnが5.4のポリマー7.3gが得られた。

【0226】

【比較例6】実施例4において、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用いなか
20 ったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が1.29dl/g、Mw/Mnが2.1のポリマー3.7gが得られた。

【0227】

【比較例7】実施例4において、チタン化合物(B-2)を用いず、水素を80ml導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が3.04dl/g、Mw/Mnが3.1のポリマー3.6gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格
を有する配位子を含む周期
表第4族の遷移金属化合物

$(R_2 N)_j M X_{1-j}$

M: 3 ~ 6 族の遷移金属原子
R: 炭化水素基等
X: ハロゲン等
j: M の原子価
k: 1 ~ j

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

オレフィン

有機金属化合物

イオン化イオン性化合物

(C) 第三成分

(微粒子担体)